

Entwicklung ungesättigter Polyesterharze aus nachwachsenden Rohstoffen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Gianfranco Laurenzano
aus Einbeck

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: Professor Dr. Henning Menzel
eingereicht am: 09.11.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am: 18.03.2016

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

H. Storz, G. Laurenzano, K.-D. Vorlop, *From biomass to bio-based advanced materials*, International Conference on Advanced Materials Science and Technology, Surakarta, Indonesia, 2014.

G. Laurenzano, M. Grau, H. Storz, *From Biomass to bio-based Monomers and Composites* 10th Joint International Conference on Chemistry, Solo, Indonesia, 2015.

Zusammenfassung

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) gehören mit einer weltweiten Jahresproduktion von 4,3 Mio. t (2012) und einem Marktanteil von 10 % zu den wichtigsten Klassen der Duromere. Der Großteil davon wird aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Vor dem Hintergrund der Verknappung und der damit einhergehenden Verteuerung fossiler Ressourcen wird daher die Entwicklung biobasierter Polymere immer wichtiger. UP-Harze finden sowohl im industriellen als auch im Hobby-Bereich Anwendung, etwa als faserverstärkte Formteile, Halbzeuge oder Formmassen, als Harzbeton, Beschichtung oder Einbettmasse. Die Synthese wird zweistufig umgesetzt. Zunächst werden Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und Diole mit einem Übergangsmetallkatalysator zu einem ungesättigten Polyesterharz verestert. In der Regel wird noch im heißen Zustand gesundheitsgefährdendes Styrol als Reaktivverdünner beigemischt. Anschließend wird mittels eines Peroxidkatalysators über die CC-Doppelbindung zu einem Duomer polymerisiert. Ziel der Arbeit ist die Entwicklung biobasierter UP-Harzkomponenten und deren Formulierung mit Additiven zur Substitution petrobasierter UP-Harze und die Vermeidung der Verwendung von Styrol als Reaktivverdünner.

In dieser Arbeit wurden die Synthese, die Eigenschaften und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von UP-Harzen untersucht, die aus Monomeren hergestellt werden, die biobasiert darstellbar sind. Als ungesättigte Dicarbonsäure wurde die Itaconsäure verwendet und mit verschiedenen Diolen wie 2,3-Butandiol, 1,2-Propandiol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol bei 180 °C zunächst autokatalytisch, anschließend mit einem Übergangsmetallkatalysator polymerisiert und die Syntheseparameter optimiert. Die Ruhescherviskositäten der Harze wurden mit dem Rheometer, die Molmassenverteilungen mittels SEC, die Restmonomergehalte via GC bestimmt. Strukturinformationen wurden mit FTIR, NMR und Doppelbindungs- und Endgruppentitrationsmethoden ermittelt. Für die Bestimmung des Restmonomergehalts via GC und die Bestimmung der Säurezahl und der Doppelbindungszahl wurden Methoden etabliert. Die erhaltenen Polyesterkomponenten variieren in ihren Eigenschaften zum Teil stark. In Bezug auf die Dichte der Esterfunktionen und der Methylverzweigungen im Polymer sind deutliche Trends bei Reaktivität und Viskosität zu erkennen. Je höher die Dichte der

Esterfunktionen und Methylverzweigungen, desto niedriger die Reaktivität und desto höher die Viskosität, die von 200 bis 300.000 Pa s reicht. Die Abhängigkeiten der Viskosität von der Molmasse sind bei logarithmischer Auftragung linear. Die dabei erreichten Steigungen variieren von 2,5 bis 7,2, ganz im Gegensatz zu anderen linearen Polymeren, die im Bereich von 3,0 bis 3,5 liegen. Mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung lassen sich molmassenunabhängige Fließaktivierungsenergien von 76 bis 153 kJ/mol berechnen. Ein weiteres Thema der Arbeit ist die Aushärtung der synthetisierten biobasierten UP-Harzkomponenten, die bei erhöhten Temperaturen stattfindet. Die ausgehärteten Harze werden mittels Materialprüfmaschine, DMA, TGA und auf ihre Dichten und Kontaktwinkel mit Wasser untersucht. Die radikalischen Aushärtungen zu vernetzten Duromeren bei 60 °C liefern mit allen synthetisierten Harzkomponenten feste Produkte. Eigenschaften wie Glasübergangstemperaturen von 71 bis 116 °C, die Zugfestigkeiten von 8 bis 27 N/mm² und die Biegefestigkeiten von 51 bis 98 N/mm² variieren stark in Abhängigkeit der eingesetzten Monomere.

Eine mögliche Anwendung der UP-Harze ist ein Reparaturharz (Spachtelmasse) mit Calciumcarbonat als Füllstoff. Für die Formulierung von UP-Harzen mit Calciumcarbonat wurde Poly(propylenitaconat) aufgrund seiner niedrigen Viskosität und der guten mechanischen Eigenschaften ausgewählt und eine gut aushärtende Spachtelmasse erhalten. Außerdem wurden die Eigenschaften des hochviskosen Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) und des niedrigviskosen Poly(butylenitaconat) mit Dimethylitaconat (DMI) als alternativem, biobasiertem Reaktivverdünner und Styrol als klassischem Reaktivverdünner untersucht. Die Viskosität sinkt bei Formulierung mit bei den Reaktivverdünnern ähnlich stark auf Werte, die vergleichbar zu konventionellen Harzen sind. Die Aushärtung läuft mit DMI ähnlich wie ohne Zusatz eines Reaktivverdünners bei 60 °C ab, mit Styrol jedoch schon bei 20 °C. Während DMI keinen oder einen senkenden Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen, Zug- und Biegefestigkeiten hat, zeigt die Formulierung mit Styrol eine deutliche Steigerung der Werte. Hier zeigt sich ein großes Substitutionspotenzial für konventionelle UP-Harzanwendungen wie Gießharze und Beschichtungen für warmhärtende Systeme mit DMI und für kalthärtende Systeme mit Styrol.

Summary

With a yearly production of 4.3 M t (2012) worldwide and a market share of 10 %, unsaturated polyester resins (UP resins) belong to the most important classes of thermosets. The better part of it is gained from fossil resources. In response to the increasing scarcity and subsequent cost rise of fossil resources, the development of bio-based polymers becomes more and more important. UP resins are used both in the industry and for recreational purposes, e.g. fiber-reinforced components, semi-manufactured products, molding material, resin concrete, coating, or embedding compounds. The synthesis is a two-stage process. First, dicarboxylic acids or according anhydrides and diols are esterified to an unsaturated polyester resin using a transition metal catalyst. Generally, health hazardous styrene is added as reactive diluent while the resin is still hot. This, with help of a peroxide catalyst, is followed by a polymerization via the carbon-carbon double bond to a thermoset. The aim of this work is the development of bio based UP resin components for the substitution of petrol based resins and the avoidance of styrene as reactive diluent.

In this dissertation, the synthesis, properties and structure property relationships of bio-based UP resins produced from monomers are investigated. Itaconic acid was used as dicarboxylic acid, which was first autocatalytically polymerized at 180°C with various diols (2,3-butanediol, 1,2-propanediol, ethylene glycol, 1,3-propanediol, and 1,4-butanediol), and then polymerized using a transition metal catalyst while optimizing synthesis parameters. Zero shear viscosities of the resins were then analyzed by means of a rheometer, molecular mass distributions by SEC and residual monomer contents by GC. The structure of the resins was analyzed by NMR, FTIR, double bond titration, and terminal group titration. Methods were established for the determination of the residual monomer content via GC and that of the acid value and the double bond number. Resulting UP resin components varied to some part in their properties. In terms of density of ester function and methyl branching in the polymer, pronounced trends in reactivity and viscosity are evident. The higher the density of ester function and methyl branching, the lower the reactivity, and the higher the viscosity, ranging from 200 to 300.000 Pa s. The relationship between viscosity and molar mass shows in double-logarithmic plot is linear with slopes from 2.5 to 7.2, varying from other linear polyesters whose slopes

vary from 3.0 to 3.5. Flow activation energies from 76 to 153 kJ/mol are calculated using the Arrhenius equation. Another topic of this thesis is the curing of the synthesized bio-based UP resin components, which occurs at elevated temperatures. Hardened resins are analyzed via materials testing machine, DMA, TGA, density analysis, and for their contact angle with water. Radical hardening to cross-linked thermosets yielded solid products as well with every synthesized resin component. Again, varying properties as glass transition temperature, ranging from 71 to 116 °C, tensile strength, ranging from 8 to 27 N/mm² and flexural strength, ranging from 51 to 98 N/mm² in dependence on utilized monomers become apparent.

Resin concrete is one possible application for UP resins mixed with calcium carbonate as filler. Due to its low viscosity and high mechanic properties, Poly(propylene itaconate) was selected for the formulation with calcium carbonate yielding well hardening thermosets. Furthermore, the characteristics of high-viscosity Poly(1,2-dimethylethylene itaconate) and low-viscosity Poly(butylene itaconate) with dimethyl itaconate (DMI) as alternative, bio-based reactive diluent and styrene as classic reactive diluent were analyzed. Through formulation with both reactive diluents, the viscosity is lowered similarly to values of conventional resins. With DMI, the curing occurs, similar to the curing without reactive diluent, at 60 °C, but with styrene it occurs already at 20 °C. While formulation with DMI shows no or a lowering effect on glass transition temperature and tensile and flexural strength, formulation with styrene enhances these characteristics clearly. Results show a great substitution potential for conventional UP resin applications such as cast resin and coating for high-temperature curing with DMI and for ambient temperature curing with styrene.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. K.-D. Vorlop für die Überlassung des interessanten Themas, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes im Thünen-Institut.

Herrn Prof. Dr. H. Menzel danke ich für die Übernahme des Koreferats. Frau Prof. Dr. Müller-Goymann danke ich für die Mitwirkung als Vorsitzende der Prüfungskommission.

Herrn Dr. H. Storz danke ich recht herzlich für die fachliche Unterstützung und Diskussionen während der gesamten Promotion.

Herrn Dr. G. Jerz danke ich für die Durchführung der NMR-Experimente.

Herrn G. Arrigucci von der Polynt S.p.A. danke ich für die freundliche Zusendung von UP-Harz Mustern.

Meinen Büro- und Laborkollegen Frau M. Grau und Frau H. Nilson danke ich für anregende Diskussionen und die gute Zusammenarbeit. Frau H. Nilson danke ich außerdem für die Durchführung von unterstützenden Messungen und Titrationsen.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Thünen-Instituts für Agrartechnologie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft.

Dem BMELV und der FNR danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie möchte ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums und meinen Freunden für die nötige Ablenkung danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Theoretische Grundlagen	4
3.1 Chemischer Aufbau und Synthese von UP-Harzen	4
3.2 Anwendungen von UP-Harzen.....	10
3.3 Biobasierte Monomere	11
3.4 Bisherige Arbeiten zu biobasierten UP-Harzen mit Itaconsäure	12
3.5 Polymerisationsreaktionen	14
3.5.1 Polykondensation	16
3.5.2 Radikalische Polymerisation.....	20
3.5.3 Nebenreaktionen	22
3.6 Charakterisierung der linearen Ungesättigten Polyester	24
3.6.1 Rheometrie	24
3.6.2 Molmasse und Molmassenverteilung	30
3.6.3 Quantitative Titrations der Endgruppen und Doppelbindungen	34
3.6.4 Monomerquantifizierung	35
3.6.5 Infrarotspektroskopie	37
3.6.6 NMR	38
3.6.7 Aushärtungskinetik	39
3.6.8 Mechanische Eigenschaften.....	40
3.6.9 DMA	41
3.6.10 TGA	42
3.6.11 Kontaktwinkelmessung.....	43
3.7 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.....	43
4. Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1 Konventionelle UP-Harze	48
4.2 UP-Harzkomponenten auf Basis von Itaconsäure	50
4.2.1 Katalysatorwahl	50
4.2.2 Aushärtungstests.....	52
4.2.3 Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).....	53
4.2.4 Poly(methylethylenitaconat)	60
4.2.5 Poly(ethylenitaconat)	67

4.2.6 Poly(propylenitaconat)	74
4.2.7 Poly(butylenitaconat)	82
4.3 Vergleich der UP-Harzkomponenten auf Basis von Itaconsäure	89
4.4 UP-Harzformulierung auf Itaconsäurebasis mit Calciumcarbonat als anorganischem Füllstoff zum Einsatz als Spachtelmasse.....	102
4.5 UP-Harzformulierung auf Itaconsäurebasis mit Dimethylitaconat als Reaktivverdünner	105
5. Fazit	109
6. Ausblick.....	111
7. Experimenteller Teil.....	112
7.1 Geräte und Methoden	112
7.2 Verwendete Chemikalien	115
7.3 Synthesen	116
7.3.1 Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)	116
7.3.2 Synthese von Poly(methylethylenitaconat)	117
7.3.3 Synthese von Poly(methylethylenitaconat) – Vergleich mit Tetrabutyltitanat und ohne Katalysator.....	118
7.3.4 Synthese von Poly(ethylenitaconat)	119
7.3.5 Synthese von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse ohne Katalysator.....	119
7.3.6 Synthese von Poly(propylenitaconat) sehr niedriger Molmasse mit Tetrabutyltitanat.....	120
7.3.7 Synthese von Poly(propylenitaconat) niedriger Molmasse mit Tetrabutyltitanat.....	121
7.3.8 Synthese von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse mit Tetrabutyltitanat.....	121
7.3.9 Synthese von Poly(propylenitaconat) hoher Molmasse mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	122
7.3.10 Synthese von Poly(butylenitaconat)	123
7.4 Aushärtungen.....	124
7.4.1 Vergleich der Aushärtungen mit BPO und MEKP	124
7.4.2 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).....	124
7.4.3 Aushärtung von Poly(methylethylenitaconat)	125
7.4.4 Aushärtung von Poly(ethylenitaconat)	126
7.4.5 Aushärtung von Poly(propylenitaconat) sehr niedriger Molmasse.....	126
7.4.6 Aushärtung von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse.....	127
7.4.7 Aushärtung von Poly(butylenitaconat)	127

7.5 Spachtelmassenformulierung.....	128
7.6 UP-Harzformulierungen mit Reaktivverdünner auf Basis nachwachsender Rohstoffe.....	129
7.6.1 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit Styrol.....	129
7.6.2 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit Dimethylitaconat	129
7.6.3 Aushärtung von Poly(butyleneitaconat) mit Dimethylitaconat.....	130
7.6.4 Aushärtung des Topcoats TC1	131
7.6.5 Aushärtung des styrolverminderten Topcoats TC1.....	131
7.6.6 Aushärtung des styrolverminderten Topcoats TC1 mit Dimethylitaconat	132
8. Literaturverzeichnis.....	133
9. Anhang	141
9.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	141
9.2 Gleichungsverzeichnis	145
9.3 Abbildungsverzeichnis	146
9.4 Tabellenverzeichnis	150
9.5 Zusätzliches Datenmaterial.....	153

1. Einleitung

Polymere bestehen aus Makromolekülen mit monomeren Wiederholeinheiten. Dabei unterscheidet man zwischen natürlichen Polymeren, wie etwa der Cellulose, die als Bestandteil pflanzlicher Zellwände essentiell für deren Überleben ist, und synthetischen Polymeren, die heutzutage überall in unserem Alltag Anwendung finden. Das erste synthetische Polymer, Bakelit, wurde 1907 von Leo Baekeland entwickelt.^[1]

Polymere lassen sich in unterschiedliche Klassen einteilen: Lineare und verzweigte Polymere, die nicht vernetzt sind, gehören zu den Thermoplasten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie bei hohen Temperaturen schmelz- und formbar sind. Weitmaschig vernetzte Polymere, die elastisch und gummiartig sind, sind den Elastomeren zuzurechnen. Engmaschig vernetzte Polymere gehören zu den Duromeren, die nicht schmelzbar sind. Unvernetzte Polymere sind unter Umständen in Lösemitteln löslich, vernetzte Polymere sind generell nicht löslich.

Eine der wichtigsten Klassen der Duromere sind die ungesättigten Polyesterharze (UP-Harze).^[2] Sie werden außerdem als Reaktionsharze bezeichnet, da sie – als flüssiges ungesättigtes Harz vorliegend – ohne Abspaltung von Nebenprodukten zu vernetzten Duromeren aushärten. UP-Harze werden definiert als lineare Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen, meist ungesättigten Säuren und mehrwertigen Alkoholen. In der Praxis werden dafür überwiegend erdölbasierte Monomere eingesetzt. Sie sind hart, spröde und transparent.^[3]

Die Geschichte der UP-Harze beginnt bereits 1929 mit den Synthesearbeiten von Arvin und Carothers. Sie stellten UP-Harze aus Maleinsäure und Ethylenglycol bei 175 – 185 °C her.^[4] Ab 1934 untersuchte Staudinger die Vernetzungsreaktionen von Polyestern.^[5,6] Im Jahr 1936 wurde von Ellis das erste Patent für die Polymerisation von UP-Harzen in formgebenden Werkzeugen veröffentlicht.^[7] 1942 verstärkte die Rubber State Company die mechanischen Eigenschaften der UP-Harze durch Glasfasern. Die verstärkten UP-Harze zeichnen sich durch hohe Festigkeit, Steifigkeit und Härte, außerdem Formbeständigkeit in der Wärme aus. Die (di)elektrisch hochwertigen und kriechstromfesten Werkstoffe zeigten kaum Nachschwindung, keine Spannungsrisse und eine hohe Witterungsbeständigkeit.^[3]

Ende der 1950er fanden die UP-Harze verstärkt Einsatz in Elektrotechnik, Elektronik, Automobil-, Nutzfahrzeuge- und Haushaltsgerätebau und verdrängte und ergänzte damit klassische Duromere wie Phenoplaste und Aminoplaste.^[8-12]

Aktuell machen UP-Harze etwa 10 % Marktanteil der weltweit produzierten Duroplaste aus, die wiederum etwa ein Viertel der produzierten Kunststoffe ausmachen. 2012 betrug die Produktion 4,31 Mio. t im Wert von 6,54 Mrd. USD.^[13] Der Großteil der Kunststoffe im Allgemeinen und der UP-Harze im Speziellen wird momentan aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Vor dem Hintergrund der Verknappung fossiler Ressourcen, der erwarteten Verteuerung petrobasierter Rohstoffe und dem zunehmend wichtiger werdenden Nachhaltigkeitsaspekt spielt daher die Entwicklung von biobasierten Polymeren eine immer größere Rolle.^[14]

UP-Harzformulierungen sind komplexe Lösungen oder Mischungen mit vielen Komponenten. Der reinen Polyesterharzkomponente, die entweder aus ungesättigten Hydroxycarbonsäuren oder aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren (oder deren Anhydriden) und Diolen synthetisiert wird, werden Katalysatoren, Beschleuniger, Inhibitoren, Verstärkungsfasern, Füllstoffe, Thixotropiermittel, optische Aufheller, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Pigmente, Low-Shrink-Additive und Reaktivverdünner beigemischt. Der am meisten verwendete Reaktivverdünner, Styrol, ist als gesundheitsgefährdend eingestuft,^[15] wird meist in Konzentrationen von 25 bis 50 % zugesetzt und bei der Verarbeitung der Harze zu Duromeren Werkstoffen freigesetzt, was eine potenzielle Gefahr für den Verarbeiter darstellt, vor allem im Bereich der Hobby-Anwendungen ohne ausreichende Schutzausrüstung.

2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung neuartiger ungesättigter Polyesterharze (UP-Harze) auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Substitution konventioneller, petrobasierter UP-Harze. Als Monomere werden Itaconsäure und Diole, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können, verwendet. Hierzu werden zunächst ungesättigte Polyesterharzkomponenten synthetisiert, charakterisiert und bestehende verarbeitungs- und anwendungsrelevante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht um das Verhalten der UP-Harze unter Anwendungsbedingungen voraussagen und gezielt optimieren zu können. Abschließend werden UP-Harzformulierungen für typische UP-Harzanwendungen mit Reaktivverdünnern und weiteren Füllstoffen hergestellt und charakterisiert.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden neben dem chemischen Aufbau, der Synthese und den Monomeren der UP-Harze auch Nebenreaktionen, Verarbeitungs- und Anwendungsformen und die Analytikmethoden behandelt.

3.1 Chemischer Aufbau und Synthese von UP-Harzen

UP-Harzformulierungen sind hochkomplexe Lösungen oder Mischungen mit vielen Komponenten. Der reinen Polyesterharzkomponente, die aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren (oder deren Anhydriden) und Diolen synthetisiert wird, werden Katalysatoren, Beschleuniger, Inhibitoren, Verstärkungsfasern, Füllstoffe, Thixotropiermittel, optische Aufheller, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Pigmente, Low-Shrink-Additive und Reaktivverdünner beigemischt.

UP-Harzkomponenten können generell auf zwei Arten aufgebaut werden: Entweder nach dem AB-System, bei dem nur ein Monomer eingesetzt wird, dass sowohl eine Säure- und Alkoholfunktion als auch eine Unsättigung trägt, oder nach dem AA-BB-System, bei dem zwei unterschiedliche Monomere eingesetzt werden, nämlich eine (ungesättigte) Dicarbonsäure und ein (ungesättigtes) Diol. In der Praxis wird hauptsächlich das AA-BB-System genutzt, wobei gesättigte Diole und eine Mischung aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren verwendet werden. Dabei haben nur die im Folgenden beschriebenen und in Abbildung 1 gezeigten Monomere eine industrielle Relevanz.^[15]

Die unterschiedlichen Monomere bringen jeweils unterschiedliche Eigenschaften mit in die Duromere. Als ungesättigte Dicarbonsäuren werden Maleinsäureanhydrid (**1**) und Fumarsäure (**2**) verwendet. **1** ist günstiger als **2** und bei der Polykondensation wird weniger Wasser frei, was zu bevorzugen ist. **2** verbessert hingegen die thermische Stabilität und die mechanischen Eigenschaften im Produkt.^[16]

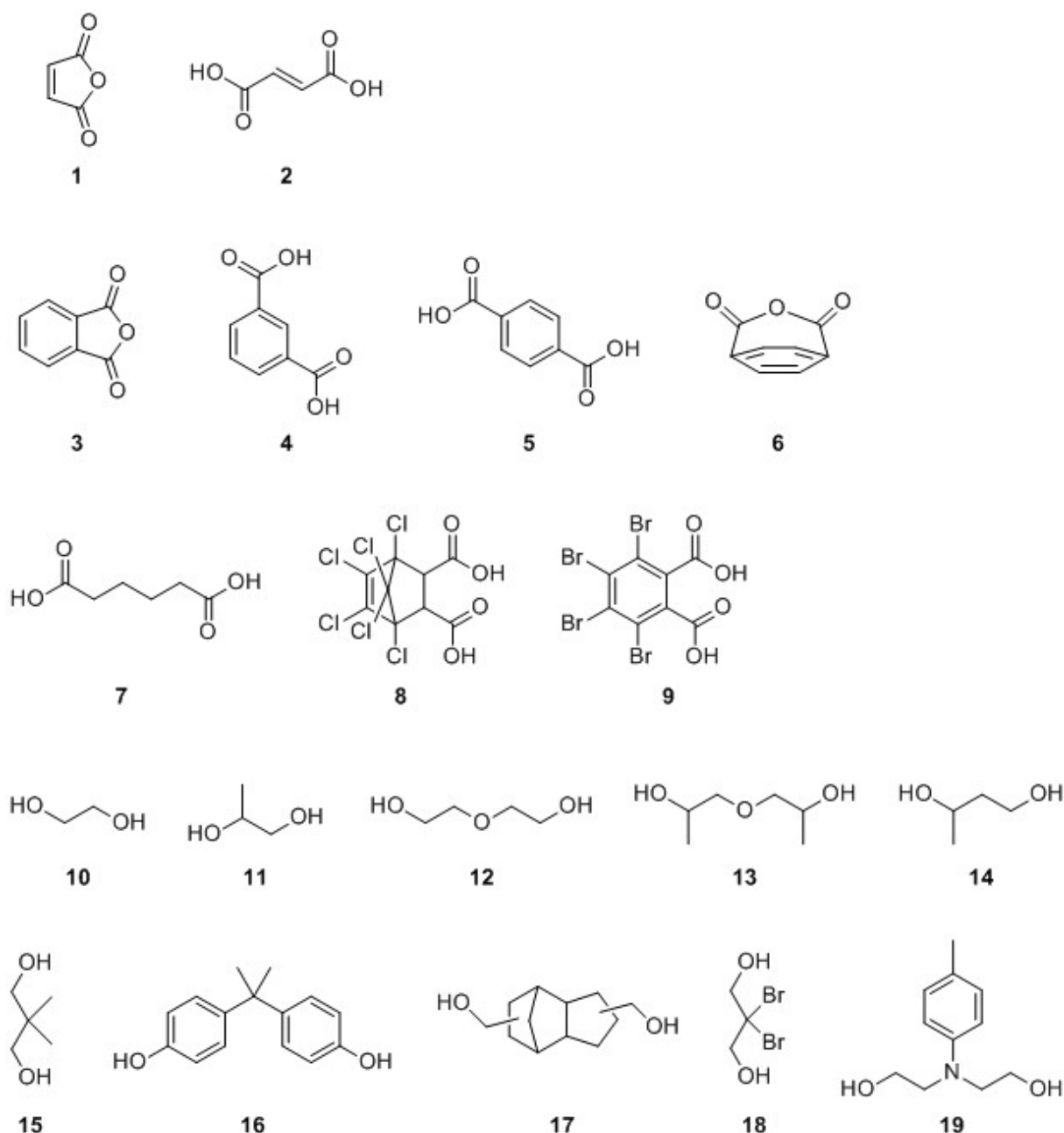


Abbildung 1: Industriell wichtige Monomere von UP-Harzkomponenten.

Zusätzlich werden als gesättigte Dicarbonsäuren vor allem Phthalsäureanhydrid (**3**), Isophthalsäure (**4**), Terephthalsäure (**5**) und Terephthalsäureanhydrid (**6**), außerdem noch Adipinsäure (**7**), Hexachloro-endo-methylentetrahydrophthalsäure (HET, **8**) und Tetrabromphthalsäure (**9**) eingesetzt um die Konzentration der Doppelbindungen im Polymer zu variieren. **3** wird aufgrund seines günstigen Preises in allen Standardharzen eingesetzt. **4** bewirkt hingegen bessere thermische Stabilität, mechanische Stärke und Stabilität gegen Chemikalien als **3**. **5** bringt eine hohe Schlagzähigkeit, thermische Stabilität und Alterungsbeständigkeit. **6** liefert ebenfalls

eine hohe Schlagzähigkeit, bringt aber eine schlechtere Alterungsbeständigkeit mit sich und wird daher hauptsächlich in Farben eingesetzt. **7** sorgt für weiche Harze mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g . **8** liefert schwer entflammable Harze mit guter chemischer Stabilität. **9** senkt ebenfalls die Brennbarkeit, sorgt unter Sonnenlicht aber auch für starke Verfärbungen aufgrund der Freisetzung von Brom.^[16]

Die verwendeten Diole sind Ethylenglycol (**10**), 1,2-Propandiol (**11**), Diethylenglycol (**12**), Dipropylenglycol (**13**), 1,3-Butandiol (**14**), Neopentylglycol (**15**), Bisphenol-A (**16**), Bis-(hydroxymethyl)-tricyclodecan (**17**), Dibromoneopentylglycol (**18**) und *N,N*-Bis-(2-hydroxyethyl)-*p*-toluidin (**19**). **10** ist günstig, reduziert aber drastisch die Kompatibilität mit Styrol und wird daher nur in Kombination mit anderen Diolen eingesetzt. **11** wird am häufigsten für Standardharze eingesetzt. Es sorgt für eine gute Mischbarkeit mit Styrol und gute mechanische Eigenschaften. **12** und **13** bringen verstärktes Quellen in Wasser mit sich und werden meist in Kombination mit **11** eingesetzt. **14** verbessert die Alterungsstabilität, ist aber relativ teuer. **15** verbessert die thermische Stabilität, die Stabilität gegen Chemikalien und die Alterungsstabilität. Vor allem in Kombination mit **4** werden qualitativ hochwertige Harze erhalten. **16** wird meist ethoxyliert oder propoxyliert verwendet und liefert hohe thermische Stabilität und gute Chemikalienresistenz. **17** liefert gute thermische Stabilität und Chemikalienresistenz und klebfreie Aushärtung, ist aber sehr teuer. **18** erhöht den Flammpunkt, zersetzt sich aber teilweise schon bei der Veresterung, greift den Reaktor an und wird daher kaum eingesetzt. **19** kann als zusätzliches Diol bei kalthärtenden Harzsystemen mit Dibenzoylperoxid (BPO) ohne Beschleuniger eingesetzt werden.^[16]

Die industrielle Synthese von UP-Harzen wird überwiegend im Batch-Betrieb durchgeführt.^[16] Dabei werden die Dicarbonsäuren bei 180 – 230 °C mit einem leichten Überschuss (bis zu 10 %) des Diols unter Rührung, Inertgas und Zusatz (Lewis-)saurer Katalysatoren verestert. Das entstandene Wasser wird durch Destillation abgeführt. Durchleiten des Inertgases durch die Reaktionsmischung erhöht zudem die Veresterungsrate. Der Endpunkt der Reaktion wird durch die Messung von Säurezahl und Viskosität bestimmt. Konventionelle UP-Harzkomponenten haben Molmassen von 2000 – 4000 g/mol^[16] und einen Polymerisationsgrad P_n von 10 – 15.^[17] Die kontinuierliche Veresterung kann nur

angewendet werden, wenn entweder die Diacarbonsäure als Anhydrid oder das Diol als Epoxid vorliegt und ist daher auf einige wenige Monomere beschränkt. Diese Art der Veresterung wird für 20 min bei 200 °C in Anwesenheit von (Lewis-)sauren Katalysatoren durchgeführt und es entsteht kein Wasser.^[16]

Vor dem Aushärten werden den bei Raumtemperatur hochviskosen UP-Harzkomponenten in der Regel weitere Additive zugemischt und sie in einem Reaktivverdünner gelöst. Der Reaktivverdünner hat am Ende einen Gewichtsanteil von 25 – 50 % des Harzes und hat zwei Effekte. Zum einen senkt er die Viskosität des Harzes beträchtlich, zum anderen wird er bei der Aushärtung mit in das Polymernetzwerk eingebaut und verbessert die Eigenschaften des ausgehärteten Harzes. Industriell eingesetzter Reaktivverdünner ist hauptsächlich Styrol (**20**), aber auch α -Methylstyrol (**21**) 4-Methylstyrol (**22**), Divinylbenzol (**23**), Methylmethacrylat (**24**), Diallylphthalat (**25**) und Triallylcyanurat (**26**) werden häufig als Alternativen genannt (Abbildung 2).^[16]

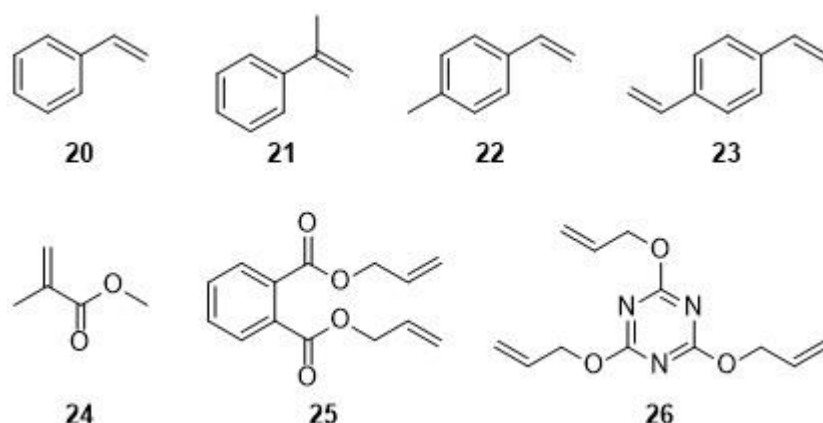


Abbildung 2: Industriell verwendete Reaktivverdünner und Alternativen bei UP-Harzen.

Styrol (**20**) ist der Standardreaktivverdünner. **21** ist aufgrund der sterischen Hinderung nicht reaktiv genug, **22** hat einen unangenehmen Geruch und wird zudem nicht im industriellen Maßstab produziert, ebenso wie **23**. **24** wird nur in Kombination mit **20** eingesetzt, da es allein nicht kompatibel mit UP-Harzen ist, verbessert dafür aber die Alterungsresistenz. **25** und **26** werden nur in festen UP-Harzformulierungen (z. B. Bulk Molding Compound, BMC) verwendet, da ihre Viskositäten zu hoch und ihre Reaktivitäten für Aushärtungen bei Raumtemperatur zu niedrig sind.^[16]

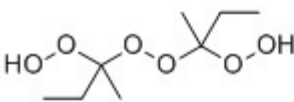
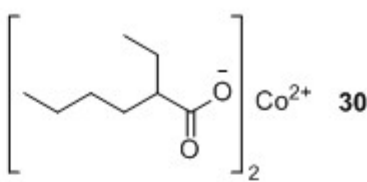
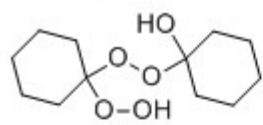
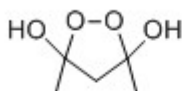
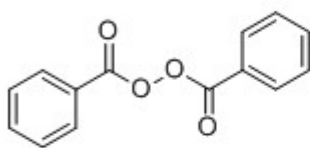
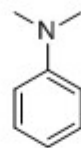
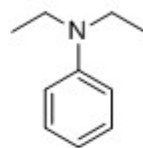
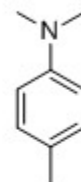
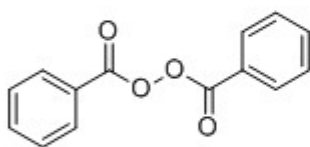
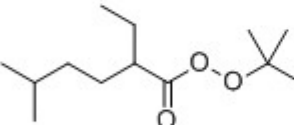
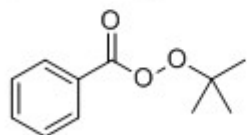
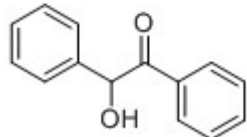
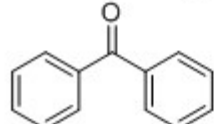
Härtungsmethode	Härter	Beschleuniger
Kalthärtung	27 	30 
	28 	
	29 	
	31 	32  33  34 
Warmhärtung	31 	80 °C
	35 	100 °C
	36 	120 °C
UV-Härtung	37 	UV
	38 	UV

Abbildung 3: Härtungsmethoden von UP-Harzen.

Bei der Aushärtung der UP-Harze zu dreidimensional-vernetzten, hochfesten, duromeren Werkstoffen gibt es drei Methoden: Kalthärtung, Warmhärtung und UV-Härtung. Abbildung 3 zeigt die dabei verwendeten Katalysatorsysteme.^[16]

Die Kalthärtung findet bei Raumtemperatur statt. Dazu werden dem Harz Peroxide und Beschleuniger beigemischt. Häufig verwendete Systeme sind hier Hydroperoxide

(Methylethylketonperoxid (MEKP, **27**), Cyclohexanonperoxid (**28**) oder Acetylacetonperoxid (**29**)) mit Cobaltoctoanoat (**30**) als Beschleuniger und Benzoylperoxide (Dibenzoylperoxid (BPO, **31**)) mit aromatischen Aminen (*N,N*-Dimethylanilin (**32**), *N,N*-Diethylanilin (**33**) oder *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin (**34**)). In vielen Fällen ist zur kompletten Aushärtung jedoch eine Nachhärtung bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g nötig. Die Warmhärtung kommt ohne Beschleuniger aus. BPO (**31**) wird für Warmhärtungen über 80 °C, *tert*-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat (**35**) über 100 °C und *tert*-Butylperbenzoat (**36**) über 120 °C eingesetzt. Bei der UV-Härtung wird dem Harz ein UV-Katalysator (Benzoin (**37**), Benzophenon (**38**)) zugesetzt und mit UV-Licht von Hochdruck-Quecksilberdampflampen ausgehärtet.^[16]

Vor allem bei der Warmhärtung, aber auch bei den anderen Verarbeitungsmethoden, treten signifikante Emissionen des Reaktivverdünners auf. Der Siedepunkt des Styrols etwa liegt bei 145 °C und bereits bei 20 °C liegt der Dampfdruck bei 7,14 mbar.^[15] Da Styrol ökotoxikologisch bedenklich ist, reizend wirkt und das Zentralnervensystem stört wurde 1987 der Arbeitsplatzgrenzwert von 100 auf 20 ppm reduziert.^[18] Daher wurden die Emissionen in einigen neuen UP-Harzen durch Wachs-Additive verringert, da diese beim Aushärten an der Oberfläche einen für Styrol nicht-permeablen Film bilden.^[19] Alternativ dazu wurden in den letzten Jahren vermehrt Styrol-arme UP-Harze entwickelt, die Reaktivverdünner mit niedrigem Dampfdruck enthalten.^[20-23] Außerdem wurden UP-Harze entwickelt, die komplett ohne klassische Reaktivverdünner auskommen und daher keine Emissionen haben. Daher mussten neue, besonders niedrigviskose Harzkomponenten entwickelt werden. Diese Anforderungen konnten durch Reduktion der mittleren Molmasse der Harzkomponenten, durch Verwendung monofunktioneller Endgruppen und oligomerer Reaktivverdünner realisiert werden.^[24-26]

Ein weiteres Problem bei der Aushärtung ist der Schrumpf, auch Schwindung oder Schwund genannt. Während der Aushärtung der UP-Harze kommt es durch die Erhöhung der Dichte und durch die ungewollte Verdampfung des Reaktivverdünners zu einem Volumenschrumpf von 5 – 10 %.¹ Dies führt zu Problemen, da sich

¹ Berechnung: Härtungsschrumpf Styrol 17 %, Härtungsschrumpf UP-Harz 3 %. Schrumpf = $w_{UP} \cdot 3 \% + w_{Styrol} \cdot 17 \%$.

großflächige Teile verziehen, Spannungsrisse bekommen und unebene Oberflächen entstehen können. Dem kann auf unterschiedliche Arten entgegengewirkt werden: Der Zusatz von anorganischen Füllstoffen wie feingemahlenes Calciumcarbonat (CaCO_3), Quarz, Kreide, das Lösen von geeigneter (recycelter) Thermoplaste im Harz oder die Verstärkung mit Fasern verringern den Schrumpf. UP-Harze mit einem Volumenschrumpf von bis zu 0,5 % werden als LS (low shrink), bis zu 0,05 % als LP (low profile) Harze bezeichnet. LP Harze müssen außerdem noch einwandfreie Oberflächen besitzen, die ohne weitere Bearbeitung lackierbar sind.^[27]

3.2 Anwendungen von UP-Harzen

Es gibt unterschiedliche Arten von UP-Harztypen und unterschiedliche Anwendungs- und Verarbeitungsformen,^[3] dargestellt in Tabelle 1. Im Haushalts- und Hobbybereich kommen in der Regel flüssige Lack- und Gießharze und kittähnliche Formmassen zum Einsatz, die im Handlaminierverfahren als Harzbeton/Streichspachtel, Versiegelungsmasse oder Einbettmasse Anwendung finden. Im industriellen Maßstab werden vor allem (faserverstärkte) Halbzeuge und Prepregs (SMC und BMC) durch Pressen, Spritzpressen, Spritzgießen und Tiefziehen zu (faserverstärkten) Formteilen und Formmassen verarbeitet.

Tabelle 1: Unterschiedliche UP-Harztypen und Anwendungs- und Verarbeitungsformen.

UP-Harztyp	Anwendungsform	Verarbeitungsform
flüssiges Harz	faserverst. Formteile, Halbzeuge	Pressen
kittähnliche	faserverst. Formmasse	Spritzpressen
Formmasse	Harzbeton/Streichspachtel	Spritzgießen
rieselfähige Masse	Klebemörtel	Tiefziehen
(BMC)	Versiegelung, Einbettmasse	Handlaminierverfahren
mattenförmiges	Beschichtungsmasse	Wickelverfahren
Prepreg (SMC)	Estrichmasse	Schleuderverfahren
glasfaserverstärktes	Gieß-/Tränk-/Einbettharz für	Vakuumsacktechnik
Halbzeug (Rohr,	Elektrotechnik	Vakuuminjektions-
Tafel, Profil),	geschleuderte Knopfmatte	verfahren
Lackharz/Verguss-	Lack/Klebstoff	
masse/Gießharz		

3.3 Biobasierte Monomere

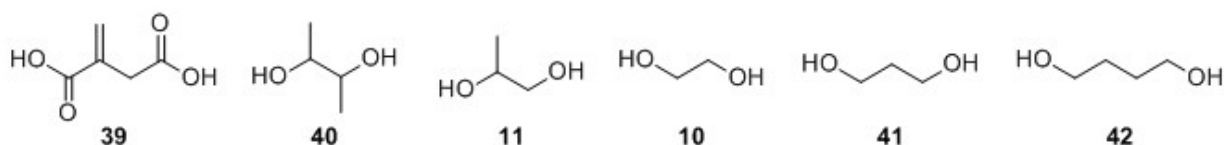


Abbildung 4: Biobasierte Monomere für die UP-Harzsynthese.

Als biobasierte Monomere für die Darstellung von UP-Harzen eignen sich unter anderem einige Dicarbonsäuren und Diole, die im Folgenden kurz vorgestellt werden (Abbildung 4).

Itaconsäure (**39**) kann biotechnologisch aus Pilzen wie dem *Aspergillus terreus* oder dem *A. itaenicus* mittels Fermentation von Molasse oder Stärke erzeugt werden.^[28,29] **39** wird industriell bisher nur als Co-Monomer eingesetzt und erhöht dort die Acidität und verbessert somit die Adhäsion und die Latexstabilität des Harzes.^[30,31] Die Jahresproduktion beträgt etwa 30 Tsd. t.^[32]

2,3-Butandiol (**40**) wird industriell in Kosmetika, Lebensmitteln, Polymeren, Pharmaprodukten und als Kraftstoffzusatz verwendet.^[33] Biotechnologisch kann es mittels Fermentation durch Bakterien der Gattungen *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Bacillus* oder *Serratia* gewonnen werden.^[34,35]

1,2-Propandiol (**11**) findet industriell bereits Verwendung in Polymeren, Lebensmitteln, Pharmaprodukten und Textilien. Biotechnologisch kann es zum Beispiel anaerob mittels *Salmonella typhimurium* aus Fucose oder Rhamnose hergestellt werden.^[36] In UP-Harzen sorgt es durch seine Methylverzweigung und daraus resultierende geringere Symmetrie für eine bessere Mischbarkeit mit Styrol.

Ethylenglycol (**10**) wird industriell bereits für Polymere und in Kombination mit Wasser als Enteisungsmittel und Kühlflüssigkeit verwendet. Aus Zuckerrohr oder Melasse wird durch Fermentation Bioethanol gewonnen und dieser kann chemisch über Ethylenoxid zu **10** weiter verarbeitet werden. Diese Route nutzt CocaCola™ bereits für die PlantBottle™.^[37-39]

1,3-Propandiol (**41**) ist vielseitig einsetzbar, etwa in der Polymersynthese, Kosmetika, Schmiermitteln oder als Lösungsmittel.^[40] Es kann biotechnologisch mittels Bakterien wie *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Clostridium butyricum* aus Glycerin

gewonnen werden, das als Nebenprodukt der Biodieselproduktion anfällt.^[41-43] **41** wird industriell bereits durch aerobe Fermentation von Glucose (aus genetisch modifizierter Maisstärke) mit einer Jahresproduktion von 45 Tsd. t produziert.^[44]

1,4-Butandiol (**42**) kann für die Synthese von Polymeren oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden.^[40,45] Es kann aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, in dem verschiedene Zucker zu Bernsteinsäure fermentiert und anschließend zu **42** reduziert werden^[46] oder mittels genetisch modifizierter *E.coli* Stämme direkt synthetisiert werden.^[47]

Dimethylitaconat (DMI, **43**) (Abbildung 5) hat eine CC-Doppelbindung und kann theoretisch als biobasierter Reaktivverdünner statt petrobasiertem Styrol (**20**) eingesetzt werden. Es kann aus Itaconsäure (**39**) und Methanol synthetisiert werden. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu **39** ist es mit itaconsäurebasierten Polyestern gut mischbar.

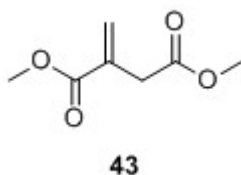


Abbildung 5: Struktur von Dimethylitaconat (DMI).

3.4 Bisherige Arbeiten zu biobasierten UP-Harzen mit Itaconsäure

Aufgrund der absehbaren Verknappung fossiler Rohstoffe wird vermehrt daran geforscht, Polymere ganz oder teilweise aus biobasierten Monomeren zu synthetisieren.^[14,39] Dazu passend ist die Liste der US-Amerikanischen Regierung mit den Top-12-Chemikalien, die aus Biomasse gewonnen werden und im industriellen Maßstab petrobasierte Basischemikalien ersetzen oder ergänzen können.^[48] Die Itaconsäure ist ebenfalls Bestandteil der dort gelisteten Chemikalien.

Barrett und Mitarbeiter haben UV-härtbare UP-Harze aus Itaconsäure, Adipinsäure und Trimethylolpropan, Sorbitol, Polyethylenglycol (PEG), 3-Methyl-1,5-pentandiol oder 1,4-Cyclohexandimethanol synthetisiert.^[49]

Sakuma und Mitarbeiter haben bioabbaubare UP-Harze aus 1,4-Butandiol, Itaconsäure und Bernsteinsäure in Kombination mit anorganischen Silsesquioxanen synthetisiert.^[50]

Wei und Mitarbeiter haben 2012 ein biobasiertes Elastomer vorgestellt, in dem ein UP-Harz bestehend aus Sebacinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol als Matrix verwendet wird.^[51]

Goerz und Ritter haben 2013 ein UP-Harz mit Shape-Memory-Effekt (SMP) aus Itaconsäure, Bernsteinsäure und Isosorbid vorgestellt. DMI fungiert als Reaktivverdünner.^[52] Guo und Mitarbeiter verwenden Itaconsäure, Sebacinsäure und 1,3-Propandiol für SMP-Polymere.^[53]

Jiang und Mitarbeiter beschreiben 2014 die enzymatische Synthese neuartiger Co-Polyester aus Itaconsäure, Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol.^[45]

Bei den bisherigen Polyestern wird Itaconsäure lediglich als Co-Monomer eingesetzt. Mitte 2012 wurde eine Patentserie von Szkudlarek und Mitarbeitern veröffentlicht, die von ungesättigten Polyesterharzen aus Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid und/oder anderen Dicarbonsäuren mit Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und/oder anderen Diolen und Polyolen in Kombination mit Reaktivverdünnern aus Styrol und Dialkylitaconaten handeln und als Pulverbeschichtungen oder Strukturteile fungieren sollen.^[54-61]

Dai und Mitarbeiter beschreiben Ende 2014 die Synthese von biobasierten UP-Harzen aus Itaconsäure mit Ethylenglycol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol als UV-härtbare Beschichtungen auf Wasserbasis.^[62]

Winkler und Mitarbeiter und Chanda und Mitarbeiter beschreiben 2015 Poly(alkylenitaconat)e, die nicht vernetzt werden, sondern über die Doppelbindung via Michael Addition modifiziert werden.^[63,64]

Als Fazit der bisherigen Arbeiten zu biobasierten UP-Harzen mit Itaconsäure lässt sich zusammenfassen, dass bisher ausschließlich Grundlagenforschung betrieben wurde und keine Produkte am Markt etabliert wurden. Daher ist weiterer Forschungsbedarf nötig.

3.5 Polymerisationsreaktionen

Historisch wurden Polymerisationsreaktionen in Polykondensation, Polyaddition und Polymerisation eingeteilt, wobei letzterer teilweise auch als zusammenfassender Oberbegriff verwendet wurde. Die Abbildung (6) zeigt typische Reaktionsgleichungen von Polyreaktionen.^[65] Als Polymerisation wurden Polyreaktionen, bei denen Monomere mit Mehrfachbindungen oder Ringen durch chemische Reaktion zu Makromolekülen reagieren, bezeichnet (1 und 2). Als Polykondensation wurden Polyreaktionen definiert, bei denen bi- oder multifunktionale Monomere unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen zu Makromolekülen reagieren (3). Als Polyaddition wurden Polyreaktionen definiert, bei denen bi- oder multifunktionale Monomere (ohne Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen) zu Makromolekülen reagieren (4). Als Monomere kommen Moleküle in Frage, die Mehrfachbindungen (1), Ringe oder funktionelle Gruppen (3 und 4) haben.

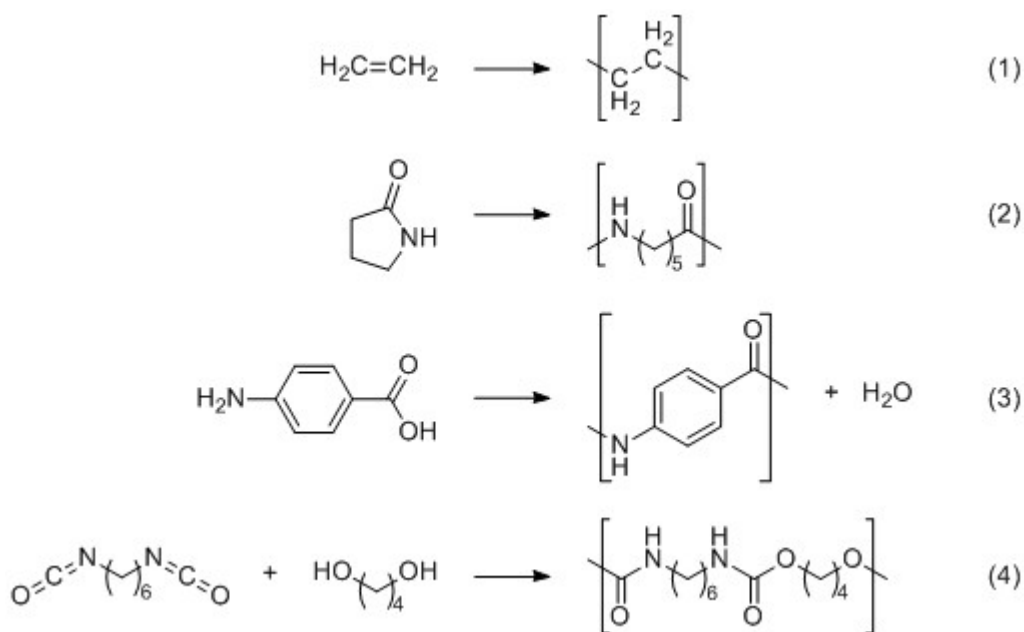


Abbildung 6: Typische Reaktionsgleichungen von Polyreaktionen.^[65]

Heute werden Polymerisationen nach zwei Arten unterschieden: Die Kettenwachstumsreaktion und die Stufenwachstumsreaktion.^[65]

Bei der Kettenwachstumsreaktion reagiert ein aktives Zentrum mit einem Monomer. Dabei wird das aktive Zentrum darauf übertragen und reagiert mit dem nächsten Monomer. Die Oligomerketten reagieren nicht miteinander. Schon bei niedrigen Umsätzen werden hohe Polymerisationsgrade erreicht (Abbildung 7).

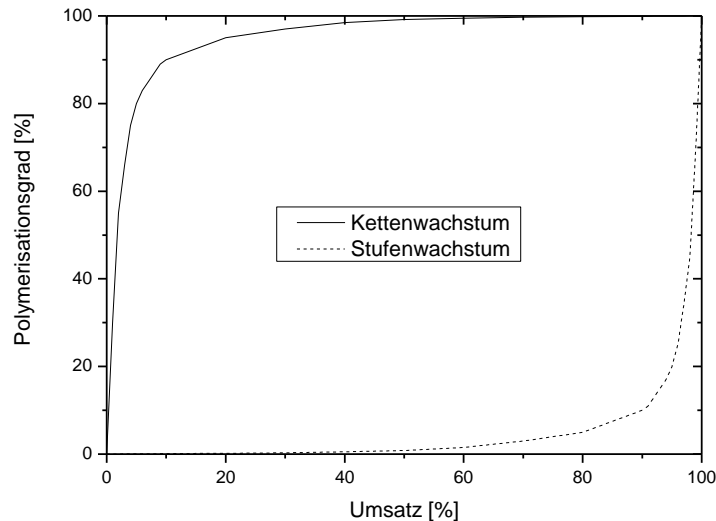


Abbildung 7: Vergleich der Polymerisationsgrade über die Umsätze von Kettenwachstum und Stufenwachstum.

Bei der Stufenwachstumsreaktion reagieren sowohl Monomere untereinander als auch Oligomere mit Monomeren und Oligomere mit Oligomeren. So findet ein stufenweises Wachstum zu Makromolekülen statt. Hohe Polymerisationsgrade werden erst mit hohen Umsätzen erreicht (Abbildung 7).

Während die Polymerisation der Kettenwachstumsreaktion zugeordnet wird, sind Polykondensation und Polyaddition Stufenwachstumsreaktionen (Abbildung 8).

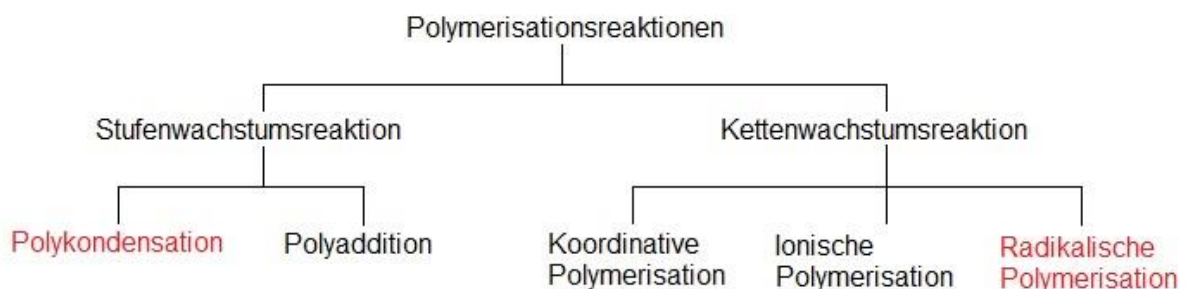


Abbildung 8: Die unterschiedlichen Polymerisationsreaktionen.

Bei der Synthese der ungesättigten Polyesterharze ist der erste Reaktionsschritt üblicherweise eine Polykondensation, bei Einsatz von Anhydriden oder Epoxiden eine Polyaddition. Die Monomere, meist ungesättigte und gesättigte Dicarbonsäuren und Di- oder Polyole, verestern zum UP-Harz, auch Präpolymer genannt, welches flüssig, aber in der Regel sehr hochviskos, aber bei erhöhten Temperaturen schmelzbar ist. Der zweite Reaktionsschritt ist eine radikalische Polymerisation. Über

die Unsättigung polymerisiert das Harz zu einem Duromer, welches nicht mehr schmelzbar ist. Dieser Schritt wird auch Aushärtung genannt.

3.5.1 Polykondensation

Bei der Kondensationsreaktion reagieren zwei reaktionsfähige Gruppen miteinander. Von einer Polykondensation spricht man, wenn mindestens bifunktionelle Monomere verwendet werden. Bei der Reaktion entstehen je nach Art der reagierenden funktionellen Gruppen niedermolekulare Nebenprodukte wie Wasser, Alkohole, Chlorwasserstoff und Ammoniak. Einen Überblick über technisch wichtige Polykondensationen zu Polyestern gibt Tabelle 2.^[66] Dargestellt sind die Veresterung von Carbonsäuren und Alkoholen und die Umesterung von Estern und Alkoholen.

Tabelle 2: Technisch wichtige Polykondensationen zu Polyestern.^[66]

Funktionelle Gruppen		Verbindungs- gruppe	Neben- produkt
-COOH Carboxylfunktion	-OH Hydroxylfunktion	-COO- Ester	H ₂ O
-COOR Ester	-OH Hydroxylfunktion	-COO- Ester	R-OH

Wenn bei der Polykondensation Dicarbonsäuren eingesetzt werden, läuft die Veresterung zunächst säurekatalysiert ab (Abbildung 9). Die Carbonsäurefunktion wird protoniert. Das entstehende Kation ist mesomeriestabilisiert. Anschließend findet ein nucleophiler Angriff des Alkohols statt und das Oxoniumion wird gebildet. Danach wird Wasser abgespalten und deprotoniert.^[68]

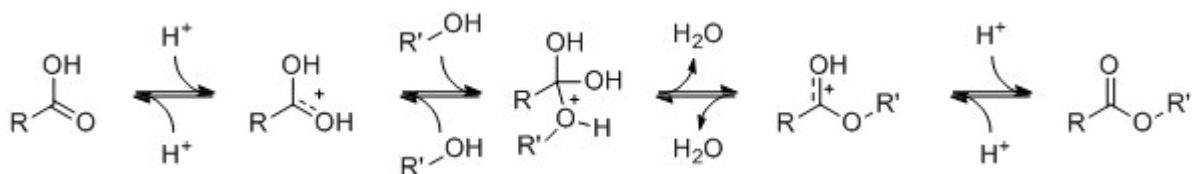


Abbildung 9: Säure-katalysierte Veresterung.^[67]

Dabei wirkt die eingesetzte Säure autokatalytisch und es gilt:

$$R_{COOH} = k_{\text{kat}}[OH][COOH]^2 \quad (1)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz ist aber so nur bei kleinen Hydroxyl- und Carboxylkonzentrationen zu beobachten. Bei höheren Hydroxyl- und Carboxylkonzentrationen wird k_{kat} durch eine hohe dielektrische Konstante, Wasserstoffbindungen und generische Nicht-Idealitäten verändert.

Ein empirischer Ansatz zur Bestimmung der Reaktionskinetik stammt von Chen und Wu.^[69,70]

$$k = k_A \exp(\alpha p) \quad (2)$$

mit p = Carboxylkonversion

und α = Funktion des stöchiometrischen Anfangsverhältnisses r

α ist theoretisch angelehnt an die Abhängigkeit der Dissoziations-Gleichgewichtskonstante der Carboxylfunktion von der dielektrischen Konstante des Mediums und an die Abhängigkeit der dielektrischen Konstante des Mediums von der Carboxylkonzentration durch die Konversion p . Für Veresterungen mit Adipinsäure wurden gute Fits an experimentelle Daten mit Werten für α von 0,2 bis 1,2 erhalten.

Salmi und Mitarbeiter haben bei Veresterungen zu UP-Harzen zu Beginn eine Reaktionskinetik erster Ordnung in Bezug auf die Säure und zum Ende eine Kinetik zweiter Ordnung gefunden.^[71,72]

Ratna und Mitarbeiter erklären die unterschiedlichen kinetischen Befunde dadurch, dass der gesamte Prozess der Veresterung endotherm² ist und daher zu Beginn der Reaktion ein starker Temperaturabfall stattfindet. Wird die Reaktionstemperatur gemessen, kann dies registriert werden und in die kinetischen Betrachtungen mit einfließen. Wird aber lediglich die Ölbadtemperatur gemessen, dann wird dieser Temperaturabfall häufig vernachlässigt und ein entsprechend anderes Ergebnis berechnet.^[73,74]

Wenn die Carboxylkonzentration bei fortschreitender Reaktion abnimmt bzw. wenn statt Dicarbonsäuren Anhydride oder Alkylester eingesetzt werden, wird die Veresterung Metall-katalysiert: Metalle der Gruppen II-III (Zn, Mn, Ce, Pb), die häufig als Carboxylate verwendet werden oder Metalle der Gruppen III-VI (Ti, Sb, Ge, Bi), häufig als Alkoxide, komplexieren den carbonylischen Sauerstoff. Abbildung 10 zeigt

² Die Veresterung ist exotherm. Erst in Summe mit der kontinuierlichen Verdunstung des entstehenden Wassers wird der Prozess endotherm.

den Mechanismus der Metall-katalysierten Veresterung anhand eines Metallalkoxids **44**. Zunächst wird der Alkohol **45** komplexiert und anschließend mit der Carbonsäure **46** reversibel ein vier-gliedriger Übergangszustand **47** gebildet. Währenddessen kann ein Austausch der Liganden R_2 und R_3 zu **48** stattfinden, so dass nach Trennung des Produkts vom Metallkomplex **50** ein Ester **48** entstanden ist.^[75]

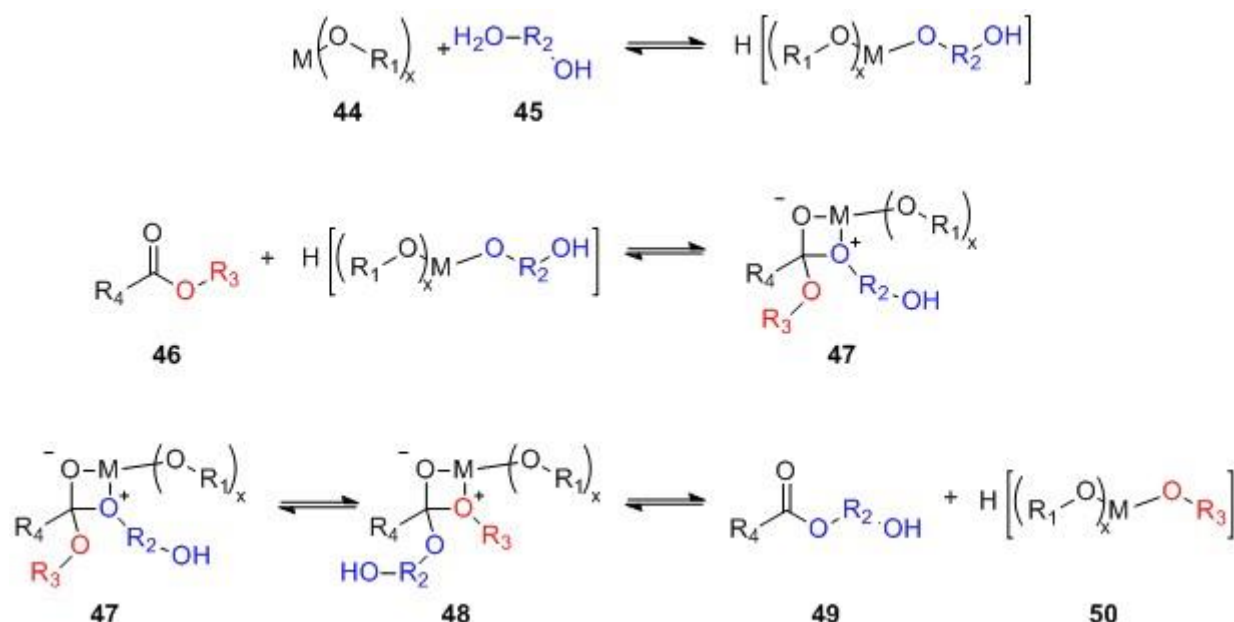


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus der Metall-katalysierten Veresterung.

Beide Katalysatorgruppen haben aber auch Nachteile: Carboxylgruppen vergiften die Metalle der Gruppen II - III und Hydroxylgruppen die Gruppen III - VI.^[67] Titan ist am besten geeignet, bringt aber eine Gelbfärbung des Polyesters mit sich.^[76] Die kinetischen Modelle der Metall-katalysierten Veresterung sind komplexer als die Säure-katalysierter weil Vergiftung und polynukleare Komplexe, die während der Reaktion auftreten, mit einbezogen werden müssen. Titan wird von Wasser hydrolysiert und bildet solche oligomeren, polynuklearen $-(RO, R'O)-TiO-$ Strukturen, die aktiver als monomeres Titan sind.^[77]

Die Reaktion von Alkylestern mit Diolen zu Polyestern und monomeren Alkoholen wird im Gegensatz zur Veresterung mit Dicarbonsäuren Umesterung genannt.

Carothers hat den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad P_n und dem Umsatzgrad p beschrieben.^[78] Für AB-Monomere, die beide miteinander reagierenden Funktionalitäten besitzen, wie Hydroxycarbonsäuren, gilt demnach

$$P_n = \frac{1}{1-p} \quad (3)$$

Bei A-A/B-B-Systemen muss zusätzlich beachtet werden, dass beide Funktionalitäten nicht stöchiometrisch vorliegen können und unter Einbeziehung des Parameters $r = N_A/N_B$ ergibt sich

$$P_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad (4)$$

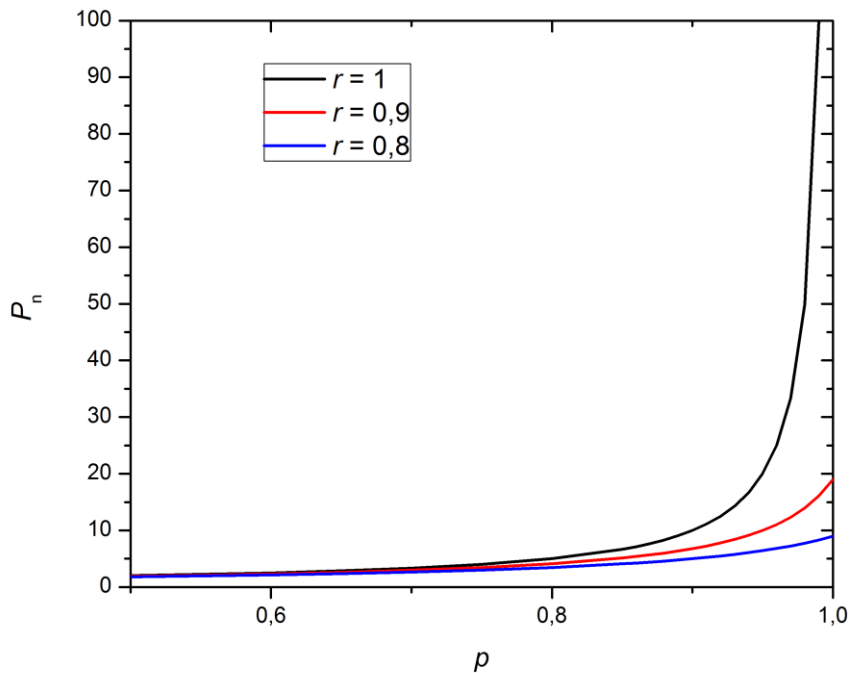


Abbildung 11: Abhängigkeit der erreichbaren Polymerisationsgrade P_n von den Eduktkonzentrationsverhältnissen.

Abbildung 11 veranschaulicht, dass hohe Polymerisationsgrade P_n nur mit möglichst ähnlichen Eduktmengen erreicht werden können.

Um hohe Molmassen zu erreichen ist es notwendig, die funktionellen Gruppen möglichst in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 und zwei funktionelle Gruppen pro Monomer vorliegen zu haben. Außerdem dürfen keine Nebenreaktionen ablaufen, bei der funktionelle Gruppen verbraucht werden und die entstehenden monomeren Nebenprodukte müssen während der Reaktion kontinuierlich entfernt werden, sonst kommt die Gleichgewichtsreaktion schon bei sehr niedrigen Molmassen zum Erliegen. Dies gelingt durch Stickstoffgegenstrom bei hohen Temperaturen oder Anlegen von Vakuum und ausreichende Durchmischung.^[79]

3.5.2 Radikalische Polymerisation

Die Härtungssysteme, die bei UP-Harzen verwendet werden, sind bereits in Kap. 1.3 erläutert worden. Die Härtung verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation. Der erste Schritt, die Initiierung, ist der Zerfall des Peroxidhärter, der entweder durch erhöhte Temperatur oder Katalysatoren – sogenannte Beschleuniger – angeregt wird. Hier werden die Radikale generiert, die im folgenden Schritt, dem Kettenwachstum, die Polymerkette wachsen lassen. Abbildung 12 zeigt das am Beispiel eines Propylenitaconat-Präpolymers mit thermischem Zerfall des Peroxids BPO (**31**).

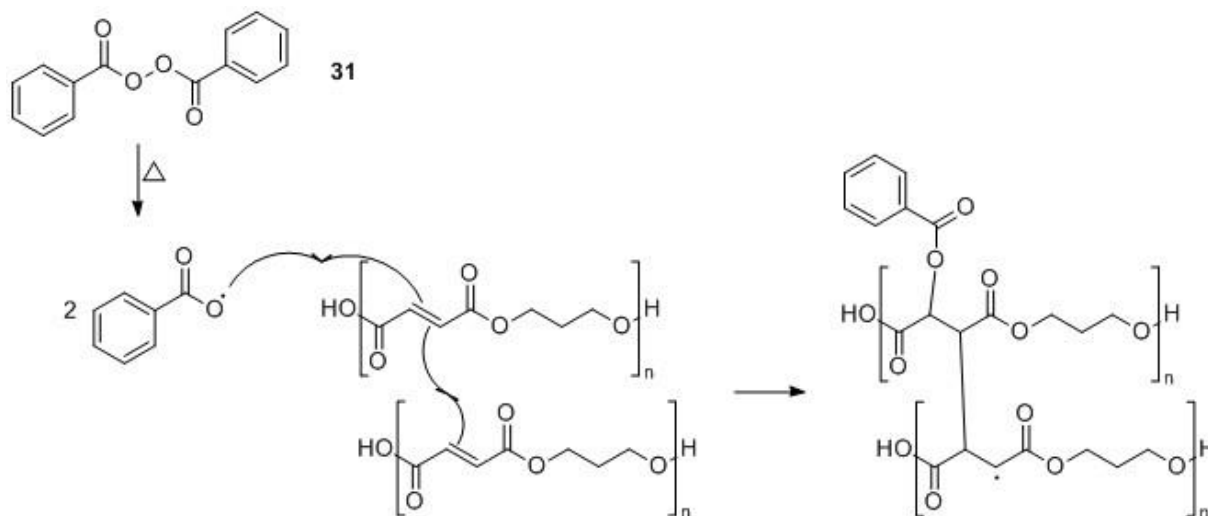


Abbildung 12: Initiierung und Kettenwachstumsschritte der radikalischen Polymerisation.

Bei thermischem Zerfall des Peroxids werden zwei Radikale erzeugt. Bei der Beschleunigung mit Cobaltsalzen wird nur ein Radikal erzeugt (Abbildung 13).



Abbildung 13: Thermischer Zerfall des Peroxids bei der radikalischen Polymerisation.

Überdosierung des Cobalt-Beschleunigers führt zum Abbruch der Vernetzung, da er die Radikale reduziert (Abbildung 14). Daher werden maximal 0,3 Gew% des Beschleunigers bezogen auf die UP-Harzkomponente eingesetzt.^[74]



Abbildung 14: Reduktion der Radikale durch Cobalt-Überdosierung.

Tertiäre aromatische Amine, z.B. Dimethylanilin (**32**), beschleunigen den Zerfall des Peroxids, in dem sie zunächst als Elektronenakzeptor und anschließend als Elektronendonator wirken. Das kationische Zwischenprodukt ist dabei aufgrund des aromatischen Systems mesomeriestabilisiert (Abbildung 15). Wenn keine CC-

Doppelbindungen (DB) für einen radikalischen Angriff zur Verfügung stehen, kann stattdessen CO_2 abgespalten werden. Das dabei entstehende Phenylradikal ist ebenfalls mesomeriestabilisiert.^[80]

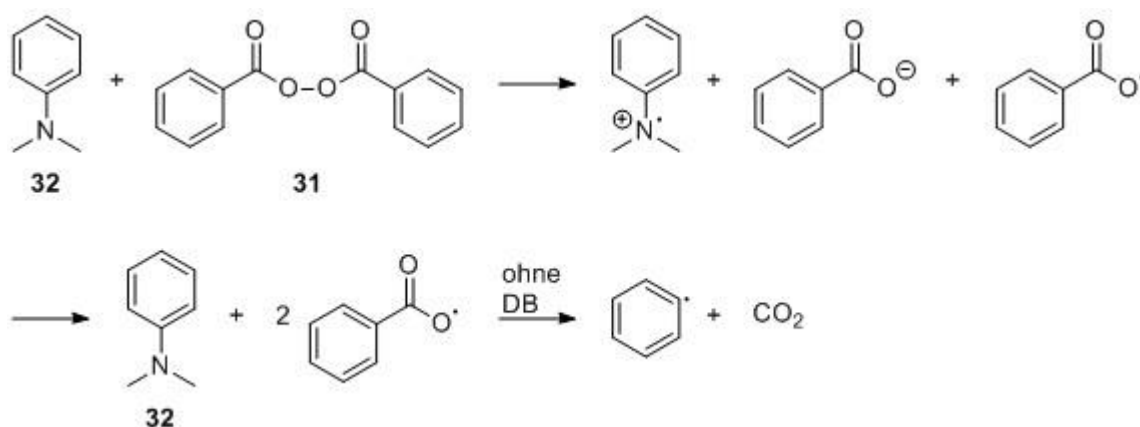


Abbildung 15: Mechanismus der radikalischen Polymerisation durch Beschleunigung mit tertiären aromatischen Aminen und Abspaltung von CO_2 bei Nichtvorhandensein von Doppelbindungen (DB).

Ein weiterer Reaktionsschritt ist die Abbruchreaktion, bei der zwei Radikale miteinander reagieren und so die Radikalkonzentration und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen und schließlich zum Abbruch der Reaktion führen.

Die Kinetik der Aushärtung wird durch eine Vielzahl an Reaktionen bestimmt. Direkte intermolekulare Vernetzung des Polyesters oder indirekte über Reaktivverdünner, intramolekulare Vernetzung des Polyesters über den Reaktivverdünner oder Homopolymerisation des Reaktivverdünners sind möglich.^[74] Muzumdar und Mitarbeiter haben die Kinetik und Rheologie der Aushärtungsreaktionen untersucht und unterscheiden vier Phasen der Vernetzung.^[81] In der ersten Phase werden die Radikale durch den Inhibitor verbraucht, es findet keine Vernetzung statt. Wenn der Inhibitor aufgebraucht ist (zweite Phase), bilden sich Mikrogelpartikel.^[82,83] In der dritten Phase steigt die Viskosität bei kleinen Scherraten stark an, die Mikrogelpartikel beginnen sich untereinander zu vernetzen. Einen Anstieg der Viskosität auch bei hohen Scherraten gibt es in der vierten Phase, die Mikrogelpartikel bilden hier durch Vernetzung zusammen ein Makrogel.^[84]

3.5.3 Nebenreaktionen

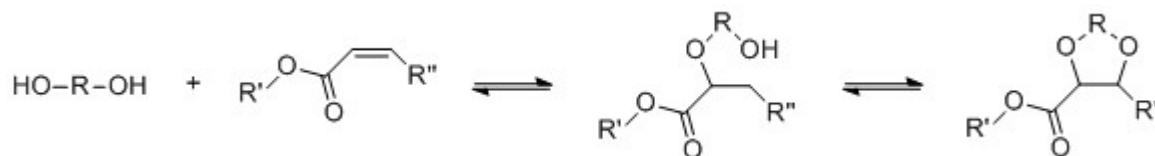


Abbildung 16: Ordelt-Reaktion.

Eine mögliche Nebenreaktion ist die Addition von Alkoholen an die Doppelbindung, die sogenannte Ordelt-Reaktion (Abbildung 16).^[85-87] Ordelt beschreibt eine elektrophile Addition eines Diols an die CC-Doppelbindung gefolgt von einer Säure-katalysierten Lactonisierung.

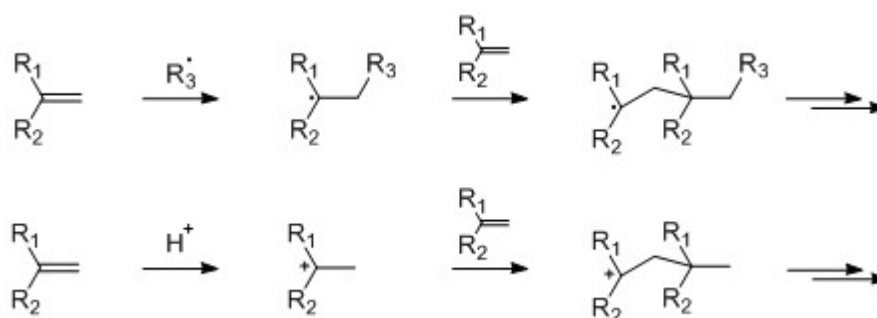


Abbildung 17: Radikalische (oben) und kationische (unten) Polymerisation als Nebenreaktionen.

Unter Reaktionsbedingungen ist auch die radikalische Polymerisation der Doppelbindungen möglich, die erst beim Aushärten in der gewünschten Form erfolgen soll und hier zur vorzeitigen Vergelung führt, dargestellt in Abbildung 17 (oben). Um dem entgegen zu wirken wird der Reaktionslösung ein radikalfangender Inhibitor, z.B. 2-Methylhydrochinon, zugesetzt. Radikale wie Sauerstoff können etwa aus Restbeständen im Reaktor oder den Edukten stammen oder bei der Entnahme von Zwischenproben eingebracht werden. Eine Nebenreaktion mit ähnlichem vergelten Reaktionsprodukt ist die kationische Polymerisation. Dabei findet eine Säure-katalysierte Alken-Alken-Addition statt (Abbildung 17 unten).^[88]

Die Polykondensation ist eine Gleichgewichtsreaktion. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist also außerdem die Rückreaktion der Ester mit Wasser zu Carbonsäure und Alkohol (Abbildung 9, Kap. 2.1.1). Sie wird verhindert indem der Reaktionslösung das Wasser destillativ entzogen wird.

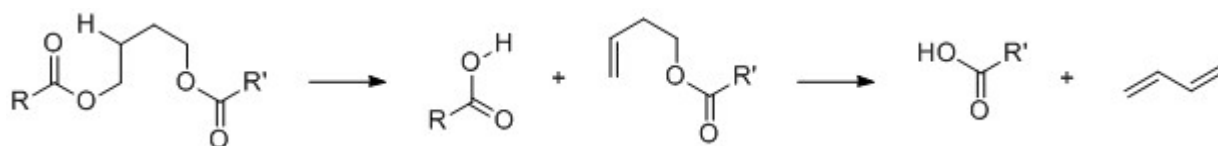


Abbildung 18: Bildung von Vinylendgruppen und Butadien.

Des Weiteren können bei Einsatz von Ethylenglycol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol als Edukt deren Endgruppen während der Polymerisation zu einer Vinylendgruppe reagieren (Abbildung 18). Dabei läuft über einen sechsgliedrigen Zwischenzustand eine Protonenübertragung vom Kohlenstoff in β -Position zum Carbonylsauerstoff der Estergruppe ab.^[89] Diese Endgruppe steht dann nicht mehr für weiteren Molmasseaufbau zur Verfügung. Mit 1,4-Butandiol als Monomer kann zusätzlich über eine nachfolgende, nach gleichem Mechanismus ablaufende Protonenübertragung gasförmiges Butadien generiert werden, welches dann der Reaktion entzogen wird.^[90]



Abbildung 19: Bildung von Tetrahydrofuran (THF) als Nebenprodukt.

Alternativ kann eine Endgruppe aus 1,4-Butandiol auch zu Tetrahydrofuran (THF) reagieren, welches unter Reaktionsbedingungen abdestilliert wird (Abbildung 19).^[90]

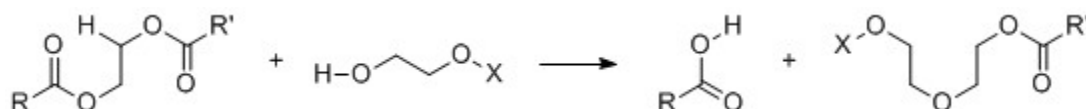


Abbildung 20: Bildung von Diethylglycol-Abschnitten im Polyester.

Mit Ethylenglycol als Monomer ist außerdem die Reaktion zu Diethylglycol-Einheiten in der Polyesterkette möglich. Dabei findet eine Säure-katalysierte Alkoholyse des Esters statt, dargestellt in Abbildung 20.^[91,92] Anschließend kann über eine intramolekulare Eliminierung mit anschließender Cyclisierung und Protonenübertragung auch Dioxan abgespalten werden, welches unter Reaktionsbedingungen abdestilliert wird.^[89]

Bei klassischen Monomeren wie dem Maleinsäureanhydrid spielt auch die cis-trans-Isomerisierung eine wichtige Rolle.^[93] Bei Einsatz von Itaconsäure (**39**) als

ungesättigtem Monomer sind ebenfalls Mesomerie-Umlagerungen zu Mesaconsäure (51) und Citraconsäure (52) möglich (Abbildung 21).^[94]

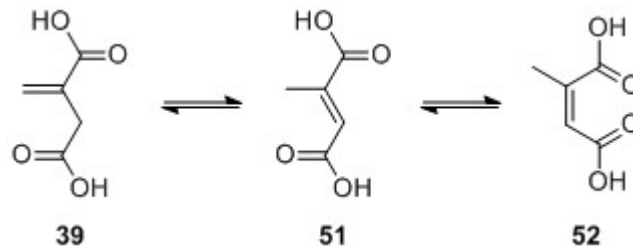


Abbildung 21: Isomerie der Itaconsäure.

3.6 Charakterisierung der linearen Ungesättigten Polyester

In diesem Abschnitt geht es um die unterschiedlichen Methoden zur Charakterisierung der UP-Harze.

3.6.1 Rheometrie

Die Rheometrie befasst sich mit den Fließeigenschaften von Fluiden wie (Polymer)-Schmelzen, Suspensionen und Dispersionen und leitet sich vom griechischen Wort *rheo* (fließen) ab. Das Fließverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften lassen sich mit rheo-mechanischen Messmethoden ermitteln.

Der Rheologische Kreis (Abbildung 22) zeigt die Scherung, die Oszillation und die Dehnung. Das sind die drei in der Rheologie verwendeten Beanspruchungsformen. Die im rheologischen Kreis gezeigten Materialfunktionen werden durch das Reaktionsverhalten der Probe in Abhängigkeit von der Beanspruchungsstärke ermittelt. Auf die Materialfunktionen, die aus Dehnungsversuchen ermittelt werden, wird hier nicht eingegangen, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

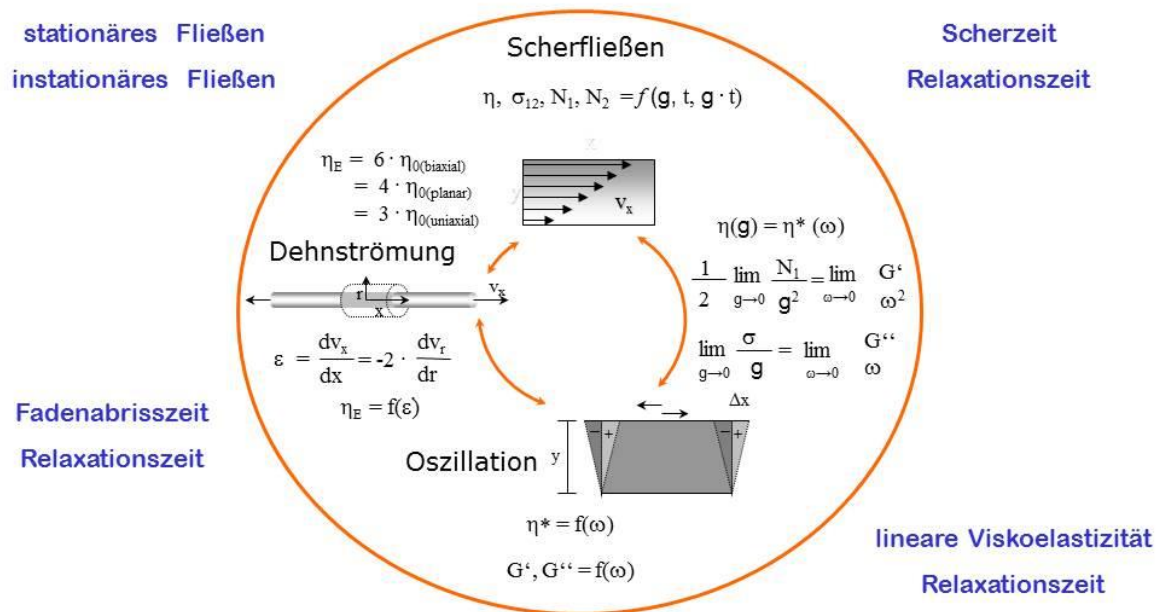


Abbildung 22: Der Rheologische Kreis.

Scherung

Das Fließverhalten unter Scherung ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Flüssigkeiten wie Polymerlösungen und -schmelzen. Herauszuheben ist hier die dynamische Viskosität η . Sie beschreibt wie dick- oder dünnflüssig ein Fluid ist bzw. wie stark die innere Reibung ist. η ist stark temperaturabhängig.

Das rheologische Verhalten lässt sich durch die Scherung zwischen zwei parallelen Platten beschreiben, von denen eine bewegt wird und die andere stationär bleibt (Abbildung 23). Das Verhältnis der dabei aufgewendeten Kraft F zur Fläche A ist die Schubspannung σ_{21} :

$$\sigma_{21} = \frac{F}{A} \quad (5)$$

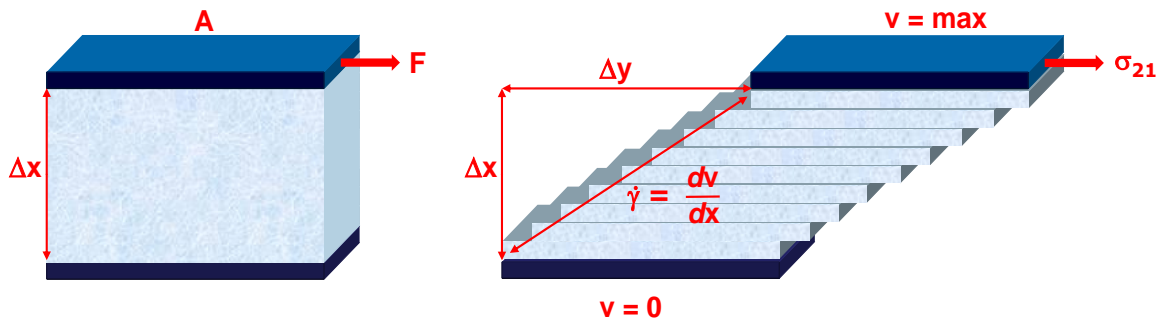


Abbildung 23: Rheologisches Verhalten zwischen zwei parallelen Platten.

In der Fließkurve wird σ_{21} über die Scherrate $\dot{\gamma}$ aufgetragen, welche der Geschwindigkeitsunterschied dv zweier Strömungsschichten bezogen auf deren Höhe dx ist:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (6)$$

Die Scherviskosität η ist das Verhältnis der Schubspannung zur Scherrate (Newtonsches Gesetz):

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

Abbildung 24 zeigt unterschiedliche Möglichkeiten des Fließverhaltens von Fluiden. Idealviskose Flüssigkeiten verhalten sich newtonisch: die Schubspannung σ_{21} ist proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$, die Viskosität ist bei unterschiedlicher Scherbelastung gleich. Ein Beispiel hierfür ist Wasser. Bei dilatanten Flüssigkeiten steigt die Viskosität mit steigender Scherbelastung an. Diese Fließverfestigung tritt etwa bei eng gepackten Dispersionen auf. Nimmt die Viskosität mit steigender Scherbelastung ab, liegen strukturviskose oder pseudoplastische Fluide vor. Begründet ist dies z.B. in der Aufhebung von Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder der Entschlangung von linearen Polymeren. Die meisten linearen Polymere liegen verknäult vor. Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, dass ein Stoff mit Erreichen einer Mindestkraft anfängt zu fließen. Bei Anlegen einer kleinen Schubspannung reagiert der Stoff elastisch, erst beim Überschreiten der sogenannten Fließgrenze reagiert er viskos.

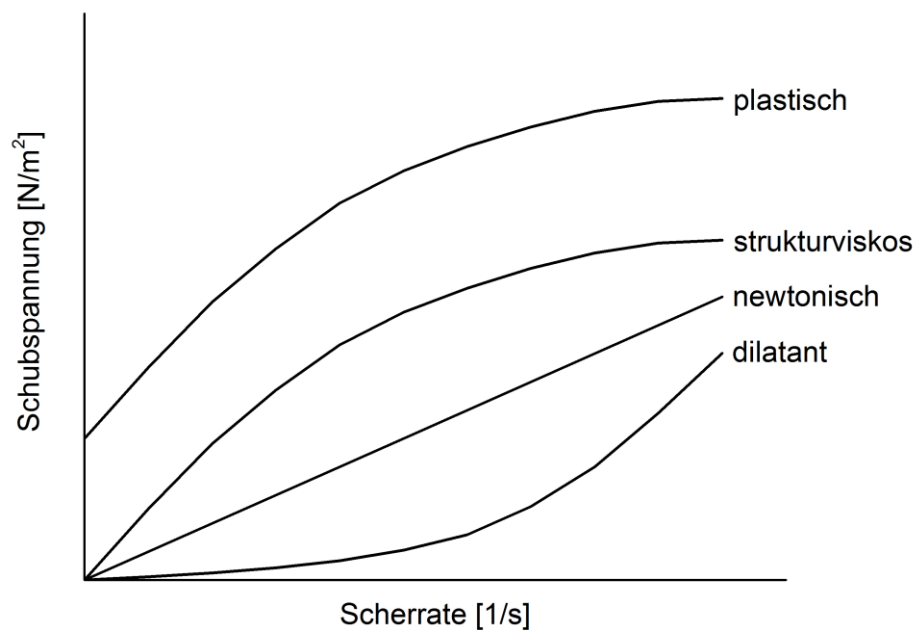


Abbildung 24: Fließverhalten von Fluiden.

Bei einigen Materialien hängen die Fließeigenschaften nicht ausschließlich von der Schergeschwindigkeit, sondern auch von der Beanspruchungsdauer ab. Bei thixotropen Stoffen sinkt die Viskosität bei konstanter Scherrate, bei rheopexen steigt die Viskosität bei konstanter Scherrate. Beide Vorgänge sind reversibel. Im Gegensatz zur Thixotropie tritt Rheopexie eher selten auf.

Bei der Verarbeitung werden UP-Harze unterschiedlichen Kräften ausgesetzt. Im Fließversuch wird das Fließverhalten über den anwendungsrelevanten Scherratenbereichs von 10 s^{-1} bis 1.000 s^{-1} (Wickel-Verfahren, Rühren, Spachtel-, Pinsel-, Rollauftrag) untersucht. Darüber hinaus wird das Verhalten bei kleinen Scherraten ($0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 10 s^{-1}) untersucht, da hier Eigenschaften wie Fließgrenzen zu beobachten sind, die das Abfließen von vertikalen Flächen verhindern.

Abbildung 25 zeigt die Fließkurve einer Poly(propylenitaconat) UP-Harzkomponente. Im anwendungsrelevanten Scherratenbereich zeigt es Newtonisches Fließverhalten, eine Verringerung der Viskosität ist erst bei sehr hohen Scherraten zu sehen. Bei kleinen Scherraten herrscht ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und der Bildung

von Verschlaufungen. Ab einer kritischen Scherrate werden gelöste Verschlaufungen nicht mehr vollständig zurückgebildet und die Viskosität verringert sich.^[95]

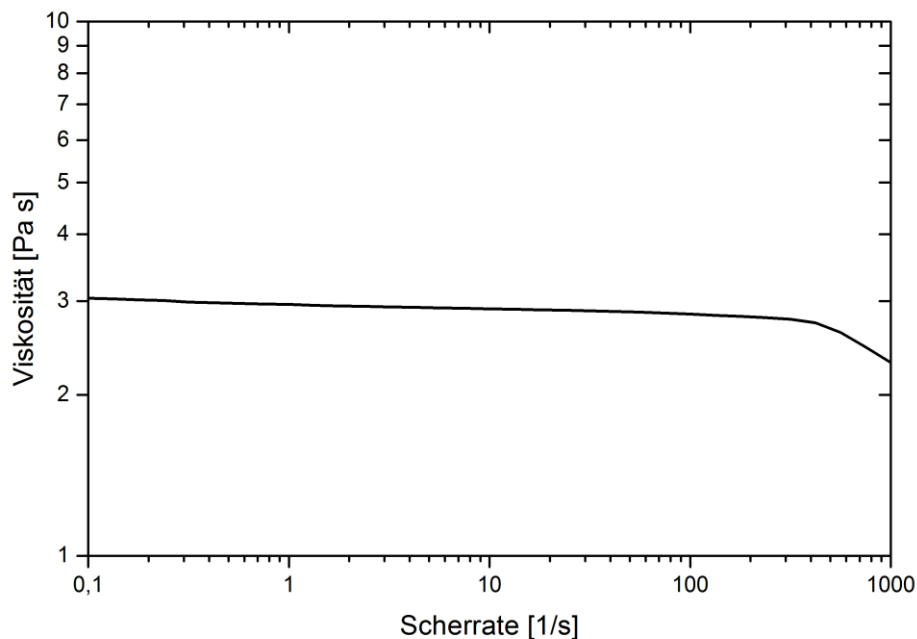


Abbildung 25: Viskositätskurve von Poly(propylenitaconat).

Oszillation

Schwingungs- oder Oszillationsversuche bieten eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der viskoelastischen Anteile in Fluiden.

Wenn ein Fluid mit einer sinusförmigen Deformationsschwingung (oszillativ) beansprucht wird, dann gibt es in einem materialabhängigen Bereich einen linearen Zusammenhang zwischen der angelegten Deformation γ und der resultierenden Schubspannung σ_{21} (Hookesches Gesetz):

$$\sigma_{21} = G \gamma \quad (8)$$

G ist der Schubmodul. Dieser Bereich wird linear-viskoelastischer Bereich (LVE) genannt. Zwischen der Deformation und der Antwort gibt es wegen des Relaxationsverhaltens viskoelastischer Substanzen eine Phasenverschiebung δ

zwischen 0° und 90° .^[96] Idealelastische Fluide zeigen keine Phasenverschiebung (0°), idealviskose Fluide zeigen eine Phasenverschiebung von 90° .

Da nur innerhalb des LVE-Bereichs eine Proportionalität zwischen angelegter Deformation und resultierender Schubspannung besteht, wird nur in diesem Bereich gemessen. Um die Grenze des LVE-Bereichs zu bestimmen, wird die Schwingungsamplitude bei konstanter Frequenz kontinuierlich erhöht (Amplitudentest). Bei Messungen im LVE-Bereich kann aus der Ergebniskurve der komplexe Schubmodul G^* berechnet werden. Dieser besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil, nämlich dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' :

$$G^* = G' + iG'' \quad (9)$$

Der Speichermodul G' steht dabei für die Deformationsenergie, die in der untersuchten Probe elastisch gespeichert wird. Er ist gleich der Schubspannung, die in Phase mit der angelegten Deformation ermittelt wird.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \cos \delta} \quad (10)$$

Der Verlustmodul G'' steht für den Teil der Energie, der durch viskoses Fließen dissipiert wird. Er ist gleich der Schubspannung, die um 90° phasenverschoben zur angelegten Deformation berechnet wird.

Das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (11)$$

Abbildung 26 zeigt beispielhaft für viele nicht vernetzte Polymersysteme den charakteristischen Verlauf des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' bei doppeltlogarithmischer Auftragung über die Kreisfrequenz. Im terminalen Bereich (links) steigt G' mit der Steigung 2 an und erreicht im Plateaubereich (rechts) einen konstanten Wert. Der Speichermodul G'' steigt im terminalen Bereich (links) mit der Steigung 1, im Plateaubereich (rechts) sinkt er mit der Steigung 1.^[97]

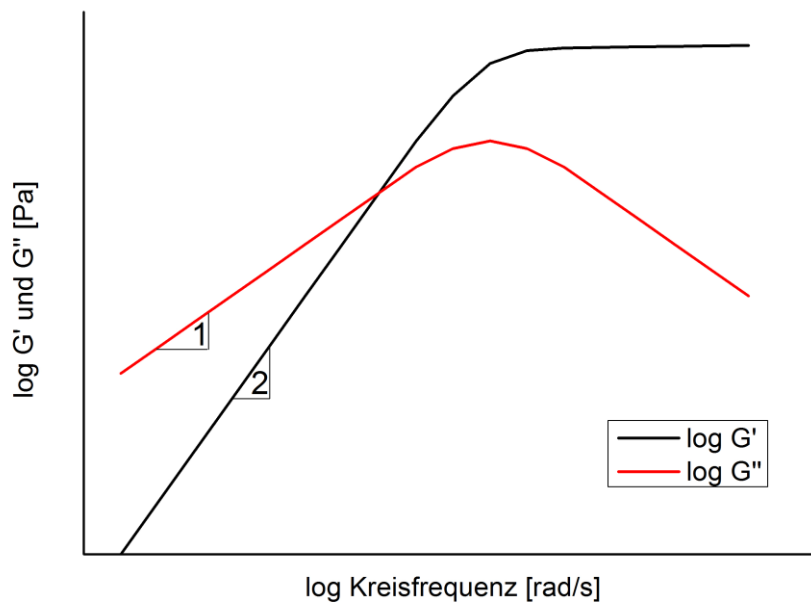


Abbildung 26: Charakteristische Verläufe des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' .

Nach Ermittlung des LVE-Bereichs im Amplitudentest werden innerhalb des LVE-Bereichs in einem Frequenztest Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') bestimmt. Dazu wird unter konstanter Deformation innerhalb des LVE-Bereichs die Frequenz von $628,3 \text{ s}^{-1}$ auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ verringert. Die Proben linearer, nicht vernetzter Polyesterharze befinden sich hier im terminalen Bereich und dementsprechend sollte G' die Steigung 2 und G'' die Steigung 1 aufweisen. Für die Umrechnung in die komplexe Viskosität η^* gilt analog zum Newtonschen Gesetz (Gleichung 7):

$$\eta^* = \frac{\sigma_{21}^*}{\gamma^*} \quad (12)$$

3.6.2 Molmasse und Molmassenverteilung

Polymere bestehen in der Regel nicht aus Molekülen einer einzigen Molmasse M . Die Molmassen erstrecken sich über einen bestimmten Bereich, dessen Größe je nach Polymerisationsmethode variiert. Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgt mittels Größenausschlusschromatographie (SEC, engl.: Size Exclusion Chromatography). Die SEC ist eine Art der Flüssigchromatographie, bei der die

Separation auf die hydrodynamische Größe der gelösten Moleküle zurück zu führen ist.^[98]

Ein SEC-System besteht aus einer Pumpe, dem Injektionssystem, einer oder mehrerer Trennsäulen und einem oder mehreren Detektoren in Reihe. Die Pumpe sorgt für einen konstanten Fluss des entgasten Lösemittels oder Lösemittelgemischs (flüssige mobile Phase). Im Injektionssystem wird die bereits im Lösemittel gelöste, zu trennende Probe aufgenommen und in die mobile Phase eingebracht. In der Trennsäule befindet sich die feste stationäre Phase. Diese besteht aus einem porösen Gel mit definiertem Porenvolumen. Abbildung 27 zeigt vereinfacht den Trennungsvorgang in der Trennsäule: Nach der Aufgabe auf die Trennsäule (1.) wird die Probe mit der mobilen Phase durch die stationäre Phase gepresst (2. - 3.). Dabei steht den kleineren Molekülen das komplette Porenvolumen der stationären Phase zur Verfügung, so dass diese länger in der Säule verweilen als große Moleküle, denen nicht das komplette Porenvolumen zur Verfügung steht. Die einzelnen, nun getrennten Probenbestandteile eluieren nacheinander von der Säule (4. - 5.) und werden vom Detektor detektiert.

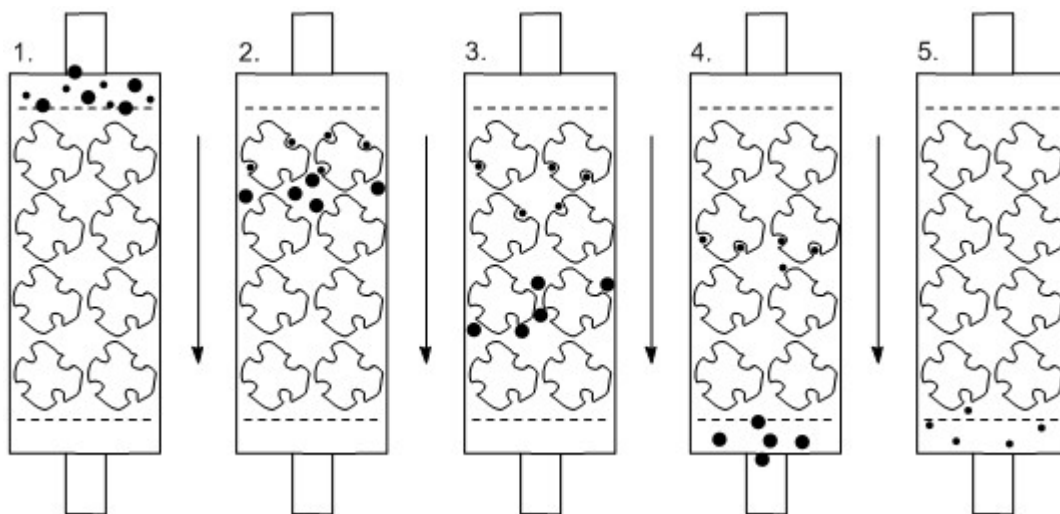


Abbildung 27: Trennungsvorgang in der SEC

Die mobile Phase muss so ausgewählt werden, dass sich die polymere Probe vollständig in ihr löst. Außerdem muss ihre Viskosität so niedrig sein, dass der Druck in einem akzeptablen Bereich bleibt und sie muss verhindern, dass Polymermoleküle energetisch mit dem Säulenmaterial interagieren, z.B. adsorbiert werden.

Die stationäre Phase muss ebenfalls an die Polymerprobe angepasst werden. Zum einen darf das Packungsmaterial nicht mit der mobilen Phase oder dem Analyten reagieren, zum anderen muss sie vom Lösungsmittel komplett benetzt werden ohne zu quellen. Außerdem muss sie ein ausreichendes Porenvolumen und einen angemessenen Bereich an Porengrößen zur Trennung des Analyten aufweisen.

Konventionell erfolgt die Detektion mit Konzentrationsdetektoren wie dem Brechungsindexdetektor (RI, engl.: Refractive Index) oder dem UV-Detektor. Da bei diesen Detektoren die Peakfläche proportional zur Konzentration steigt ist eine Quantifizierung möglich. Zur Molmassenberechnung ist allerdings die Kalibrierung mit engverteilten Polymerstandards bekannter Molmasse nötig. Außerdem gibt es noch molmassensensitive Detektoren wie Lichtstreuendetektoren und Viskositätsdetektoren. In Kombination mit einem Konzentrationsdetektor lassen sich damit die Molmassenmittelwerte M_n , M_w und M_z und auch die Gyrationsradien der Moleküle berechnen.

Die Kalibrierung wird bei Einsatz von Konzentrationsdetektoren meist mit engverteilten Polymerstandards bekannter Molmassen vorgenommen. Es ist jedoch zu beachten, dass unterschiedliche Polymere gleicher Molmasse in Lösung unterschiedliche hydrodynamische Radien haben und daher unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen können. Die ermittelten Molmassen(verteilungen) sind daher immer relativ zum verwendeten Polymerstandard zu sehen.

Abbildung 28 zeigt die Messung von Kalibrierinjektionen von Polystyrolstandards der Molmassen von 580 bis 21.000 g/mol (Sterne) mit einer Reihe von Poly(ethylenitaconat)-Messungen während der Synthese. Der größte Standard (21.000 g/mol) eluiert zuerst (10,8 mL) und zeigt damit auch das Ausschlussvolumen V_0 an. Der kleinste Standard (580 g/mol) eluiert zuletzt (16,7 mL). Der letzte Punkt ist Itaconsäure (18,4 mL) mit einer Masse von 130,1 g/mol, der damit auch das totale Permeationsvolumen V_t anzeigt. Alle löslichen Probenbestandteile eluieren zwischen 10,8 und 18,4 mL. Zwischen beiden Volumina ist die Abhängigkeit der Molmasse nahezu linear vom Retentionsvolumen. Die SEC-Chromatogramme in dieser Arbeit wurden mit UV- und RI-Detektoren aufgenommen, da zur Zeit der Arbeit kein Lichtstreuendetektor zur Verfügung stand.

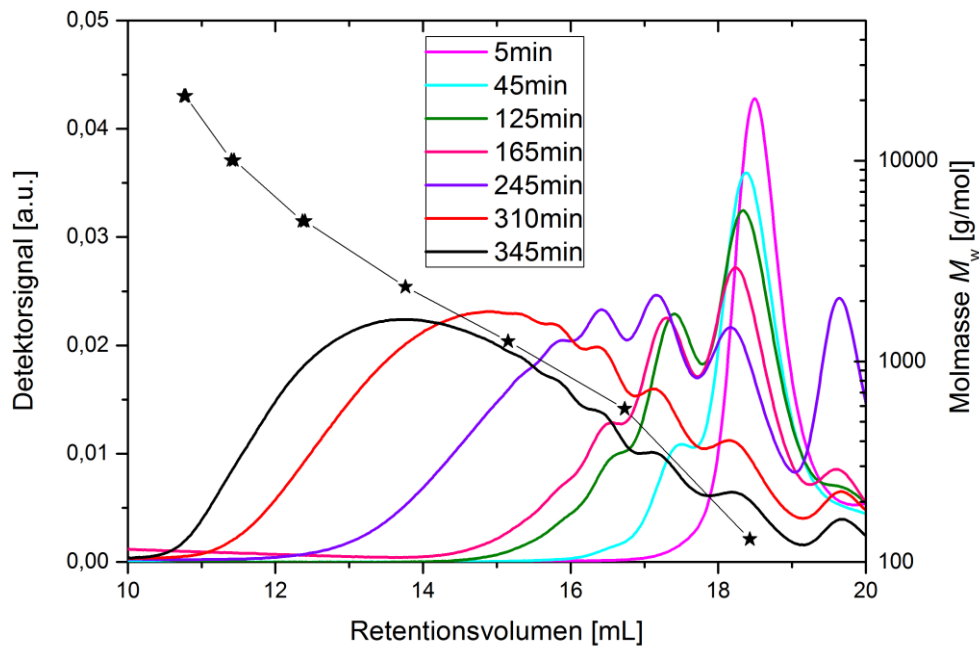


Abbildung 28: SEC-Chromatogramm von Proben während der Synthese von Poly(ethylenitaconat) und Polystyrol Kalibriermessungen.

Ebenfalls in Abbildung 28 ist der Reaktionsverlauf der Polykondensation von Itaconsäure und Ethylenglycol dargestellt. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen während der Reaktion Proben entnommen und per SEC analysiert. Die Proben haben breite Molmassenverteilungen, die anhand der Kalibrierung berechnet werden. Die am weitesten verbreiteten Molmassenverteilungen sind das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w und das Zentrifugenmittel M_z , die nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (13)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (14)$$

$$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (15)$$

Der Polydispersitätsindex PDI gibt das Verhältnis vom Gewichts- zum Zahlenmittel an:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (16)$$

Über die Division des Zahlenmittels M_n durch die Molmasse der Wiederholeinheiten im Polyester kann anschließend der Polymerisationsgrad P_n berechnet werden.

$$P_n = \frac{M_n}{M_{\text{Wiederholeinheit}}} \quad (17)$$

3.6.3 Quantitative Titrations der Endgruppen und Doppelbindungen

Titrationen werden zur Quantifizierung der Endgruppen (Hydroxyl- und Carboxylgruppen) und der Doppelbindungen durchgeführt.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl (OHZ) wird nach der Methode der Hüls AG durchgeführt.^[99]

Die Bestimmung der Säurezahl (SZ) wird in Anlehnung an die DIN EN ISO 2114^[100] durchgeführt. Die Methode wurde dahingehend verändert, dass als Lösungsmittel Tetrahydrofuran(THF)/Methanol 1:1 statt Toluol/Ethanol 2:1 verwendet wurde um eine vollständige Löslichkeit der UP-Harze zu gewährleisten.

Die Doppelbindungszahl (DBZ) wurde in Anlehnung an die Methode nach Kaufmann,^[101] aufgrund der geringen Reaktivität der Unsättigung der Itaconsäure allerdings mit von 30 min auf 72 h verlängerten Reaktionszeiten, durchgeführt.

Über die Summe der Endgruppen pro Gramm lässt sich die Molmasse M_n von Polyestern aus A-A und B-B Monomeren berechnen:

$$M_n \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = \frac{2}{\text{OHZ} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] + \text{SZ} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]} \quad (18)$$

Dieser Wert kann anschließend mit der in der SEC ermittelten Molmasse M_n verglichen werden.

Konventionelle UP-Harze haben laut ihrer Datenblätter meist Säurezahlen im Bereich von 10 - 50 mg/g. Die SZ wird neben der Viskosität auch genutzt um das Ende der Synthese festzustellen. Hydroxylzahlen von konventionellen UP-Harzen werden meist nicht veröffentlicht, da die zahlreichen Additive die Bestimmung stören. Die Doppelbindungszahlen konventioneller UP-Harze bewegen sich meist im Bereich von 600 – 1.300 mg/g, wobei die reine UP-Harz-Komponente eine niedrigere DBZ aufweist, die durch Mischen mit Styrol aber erhöht wird. Reines Styrol hat eine DBZ

von 2.437 mg/g. Dimethylitaconat, das als Styrol-Ersatz eingesetzt werden könnte, hat eine DBZ von 1.605 mg/g.

3.6.4 Monomerquantifizierung

Um verbleibende Monomere, die einen weichmachenden Effekt auf die Polyester haben, zu quantifizieren wurden gaschromatographische Messungen durchgeführt.

Bei der Gaschromatographie (GC) besteht die mobile Phase aus einem Gas. Das bedeutet, dass der Analyt ebenfalls im gasförmigen Zustand vorliegen muss, um im Gasstrom der mobilen Phase über die Trennsäule geführt zu werden. Polymermoleküle, die bei den üblichen Temperaturen der GC nicht mehr in die Gasphase übergehen, verbleiben im Liner. Außerdem werden Alkohole und Carbonsäuren, die mittels GC analysiert werden, in der Regel, derivatisiert um die Polarität zu senken. Zur Quantifizierung wird ein interner Standard mitgemessen. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) wird zur Detektion des Analyten verwendet.

Für die Identifizierung und Quantifizierung von Monomeren in den in dieser Arbeit synthetisierten UP-Harzkomponenten wurde folgende Methode an der GC entwickelt:

Etwa 1 mg der UP-Probe wird mit der Analysenwaage genau eingewogen und mit 200 µg einer Bernsteinsäurelösung in Hexan mit einer Konzentration von 1,9686 g/L versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden 50 µL N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) und 50 µL Pyridin zugegeben. Nach 30 min wird dies in 700 µL Hexan und 200 µL Dichlormethan aufgenommen und anschließend per GC analysiert.

BSTFA wird in Kombination mit Pyridin zur Derivatisierung von Alkohol-, Amino- und Säurefunktionen eingesetzt. Die Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 29 gezeigt.^[102,103]

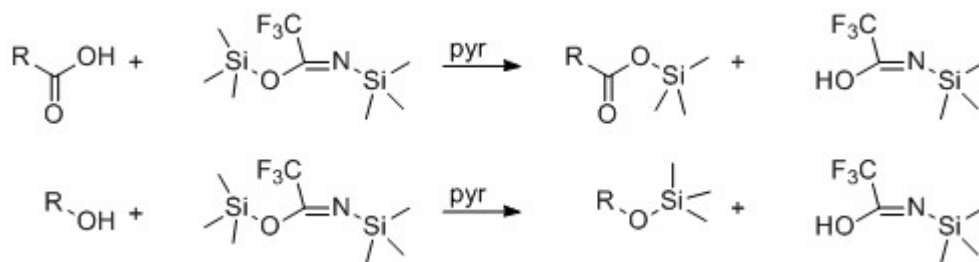


Abbildung 29: Silylierung mit Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA).

Die Injektionstemperatur betrug 250 °C. Das Temperaturprogramm startete bei 50 °C, nach 1 min wurde mit 10 K/min auf 130 °C erhitzt, danach mit 30 K/min auf 370 °C erhitzt und die Temperatur 5 min gehalten. Die Detektortemperatur betrug 375 °C. Mit diesem Programm, das von Wyatts Methode^[104] abgeleitet ist, konnten alle derivatisierten Monomere basisliniengetrennt analysiert werden. Die Quantifizierung erfolgte über die Berechnung^[105] der Methodenfaktoren MF für die unterschiedlichen Monomere über

$$MF = \frac{A_{ISTD} m_{K\text{-}STD}}{A_{K\text{-}STD} m_{ISTD}} \quad (19)$$

mit A_{ISTD} = Peakfläche des internen Standards

$A_{K\text{-}STD}$ = Peakfläche des Kalibrierstandards

m_{ISTD} = Masse des internen Standards

$m_{K\text{-}STD}$ = Masse des Kalibrierstandards

Dazu wurden Kalibrierproben unterschiedlicher Konzentrationen der einzelnen Monomere untersucht. Die ermittelten MF sind in Tabelle 3 aufgelistet. Der Massenanteil der Monomere kann anschließend über

$$W_{Pr} = \frac{MF A_{Pr} m_{ISTD}}{A_{ISTD} m_{Pr}} 100\% \quad (20)$$

mit W_{Pr} = Massenanteil in der Probe

A_{Pr} = Peakfläche in der Probe

m_{Pr} = Masse der Probe

berechnet werden.

Tabelle 3: Ermittelte Methodenfaktoren für die Monomere.

Monomer	MF
Itaconsäure	1,01
2,3-Butandiol	0,66
1,2-Propandiol	0,72
Ethylenglycol	0,67
1,3-Propandiol	0,73
1,4-Butandiol	0,77

Im Polymer verbleibende Monomere haben unterschiedliche Auswirkungen auf UP-Harze. Im flüssigen Zustand verringern sie zwar die Viskosität des Polymers, im ausgehärteten Zustand verringern jedoch sie die mechanischen Festigkeiten der Duromere.

3.6.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine Methode der Molekülspektroskopie. Molekülbindungen lassen sich durch Infrarotstrahlung anregen. Dabei sind die absorbierten Energien charakteristisch für unterschiedliche Bindungen. Somit ist die IR-Spektroskopie eine Methode der Strukturaufklärung.

So kann anhand des Rückgangs der Banden für die Valenzschwingungen der Hydroxyl- ($3.600 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$) und Carboxylendgruppen ($3.200 - 2.400 \text{ cm}^{-1}$) der Reaktionsfortschritt gemessen werden (s. Tabelle 45 im Anhang). Außerdem können Nebenreaktionen detektiert werden, wie etwa die Ordelt-Reaktion, bei der Doppelbindungen mit Alkoholen reagieren und deren IR-Banden entsprechend kleiner werden und eine neue charakteristische Ether-Valenzschwingungsbande im Bereich $1.300 - 1.020 \text{ cm}^{-1}$ detektiert wird.

3.6.6 NMR

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR für engl.: nuclear magnetic resonance) ist die wichtigste Strukturaufklärungsmethode.^[106] Am häufigsten werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die Methode beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne. Einige haben ein magnetisches Moment, auch Kernspin genannt. ^1H - und ^{13}C haben eine Spin-Quantenzahl von $I = \frac{1}{2}$. So lassen sich aus der Intensität (Integral des Signals), der Lage (chemische Verschiebung δ) und der Feinstruktur (Spin-Spin-Kopplung) Informationen über die molekulare Struktur einer Probe gewinnen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen werden in der Regel auf alkylierte Silylverbindungen wie das Tetramethylsilan (TMS) kalibriert. Die Proben werden in deuterierten Lösungsmitteln gemessen.

In organischen Molekülen umfasst der Resonanzbereich der Protonen etwa 12 ppm wobei die chemische Verschiebung δ stark vom s-Charakter der benachbarten Kohlenstoffatome und von ungesättigten oder elektronegativen Substituenten beeinflusst wird. Protonen mit sp^3 -Hybridisierung (Alkane) liegen bei $\delta = 0,5 - 4$, Protonen mit sp^2 -Hybridisierung (Alkene) liegen bei $\delta = 4,5 - 9$ und Protonen mit sp -Hybridisierung (Alkine) liegen bei $\delta = 2 - 3$. Eine genauere Aufteilung zeigt Tabelle 46 im Anhang.^[107] Elektronegative und ungesättigte Substituenten entschirmen Protonen, d.h. erhöhen deren chemische Verschiebung. Die Signalintensität, genauer gesagt das Integral, korreliert mit der Anzahl der Protonen. Ein Signal, das zwei Protonen repräsentiert ist also doppelt so groß wie eines für ein Proton. Außerdem können die Signale aufspalten, wenn die Protonen mit benachbarten Protonenkernen koppeln. Aus der Multiplizität M der Signale lässt sich die Anzahl der Nachbarkerne berechnen:

$$M = 2nI + 1 \quad (21)$$

I = Spinquantenzahl, hier = $\frac{1}{2}$

Kopplungen können dabei über zwei bis vier Bindungen beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten variieren dabei von 0,5 – 16 Hz. Für weiterführende Informationen siehe [107].

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist wesentlich unempfindlicher als die ^1H -NMR-Spektroskopie. Das liegt zum einen daran, dass die ^{13}C -Kerne nur eine natürliche

Häufigkeit von 1,1 % haben (^{12}C ist mit einer Spinquantenzahl von $I = 1$ NMR-inaktiv) und bei gleicher Magnetfeldstärke beträgt die Resonanzfrequenz von ^{13}C aufgrund des geringeren magnetogyrischen Verhältnisses etwa $\frac{1}{4}$ der Resonanzfrequenz von ^1H . Daher werden ^{13}C -Spektren üblicherweise mit $\{^1\text{H}\}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen um hochaufgelöste Singulett zu erhalten. Da so aber Informationen über die Anzahl der an die Kohlenstoffkern gebundenen Protonen verloren gehen, wird zusätzlich noch ein sogenanntes „Off-Resonance“ Spektrum (^{13}C -DEPT) aufgenommen, bei dem CH - und CH_3 -Kerne positive und CH_2 -Kerne negative Signale geben. Quartäre Kohlenstoffkerne sind nicht sichtbar.

Die ^{13}C -Verschiebungen erstrecken sich über einen Bereich von etwa 250 ppm. Alkankohlenstoffatome liegen bei 0 – 80 ppm, Alkenkohlenstoffatome bei 100 – 160 ppm und Carbonylkohlenstoffatome bei 150 – 220 ppm. Eine genauere Aufteilung zeigt Tabelle 47 im Anhang.^[107]

Zur Aufklärung komplexer Strukturen werden auch zweidimensionale NMR-Methoden eingesetzt. Beispielfhaft seien hier COSY (Korrelation gleichartiger (homonucleare ^1H COSY) oder verschiedenartiger (heteronucleare COSY) Kerne über ihre skalaren Kopplungen), HSQC (Korrelation direkt aneinander gebundener unterschiedlicher skalar koppelter Kerne), HMBC (Korrelation unterschiedlicher skalar koppelter Kerne, die über mehrere Bindungen (2 – 4) miteinander verbunden sind) und NOESY (Korrelation über den Kern-Overhauser-Effekt (NOE) statt über skalare Kopplungen zur Bestimmung räumlicher Nähe von Kernen) genannt.

3.6.7 Aushärtungskinetik

Die UP-Harze – mit 2,0 Gew% Cobaltoktoat-Beschleuniger (1,0 %ige Lösung in Petrolether) vorbeschleunigt – werden mit 2,0 Gew% MEKP-Härter vermischt und während der Aushärtung wird in einem Oszillationsversuch der Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgezeichnet. Bei der Aushärtung verringert sich $\tan \delta$ und geht im gehärteten Harz gegen Null. Die Zeit, die von Beginn der Aushärtung vergeht, bis $\tan \delta = 1$ ist – wenn Speichermodul G' und Verlustmodul G'' gleich groß sind (Cross-Over) – wird als Gelzeit bezeichnet. Abbildung 30 zeigt einen typischen Verlauf von G' und G'' mit Cross-Over beider Moduln bei der Aushärtung des konventionellen UP-

Laminierharzes LH7 (weitere Informationen zu konventionellen UP-Harzen im Anhang, Tab. 40 - 44) bei 20 °C.

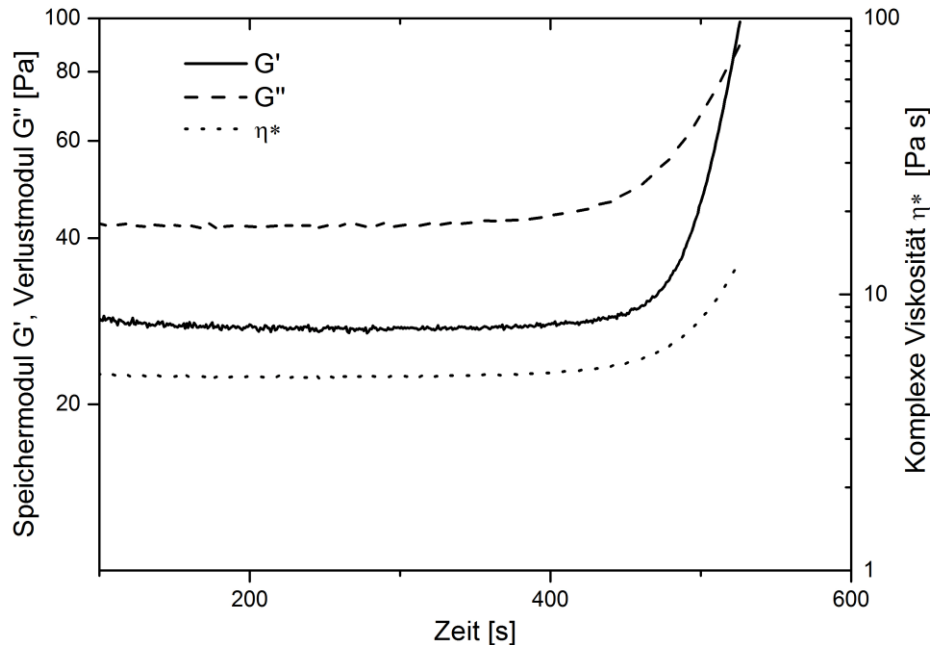


Abbildung 30: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei der Aushärtung des UP-Laminierharzes LH7 bei 20 °C.

Die Bedingungen bei der Aushärtung, vor allem die Temperatur, definieren auch die Anwendungsgebiete der UP-Harze. Läuft eine Härtung erst bei erhöhter Temperatur ab, so ist das Harz ungeeignet für bestimmte Anwendungen z. B. im Hobbybereich, wo üblicherweise bei Umgebungstemperatur gehärtet wird. Bei industriellen Prozessen mit großen Stückzahlen sind auch Härtungen bei erhöhten Temperaturen möglich, wenn die Taktzeiten in der Härtungsform im Bereich einiger Minuten liegen.

3.6.8 Mechanische Eigenschaften

Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden zerstörende Zug- und Biegeversuche mit einer Materialprüfmaschine durchgeführt. Die Zugversuche werden mit hantelförmigen Prüfkörpern nach DIN EN ISO 527-2^[108] mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min und die 3-Punkt-Biegeversuche mit quaderförmigen Prüfkörpern nach DIN EN ISO 178^[109] mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. Die Prüfkörper wurden, soweit nicht anders

angegeben, mit 2,0 Gew% Cobaltoktoat-Beschleuniger (1,0 %ige Lösung in Petrolether) vorbeschleunigt und mit 2,0 Gew% MEKP-Härter für 3 d bei 60 °C ausgehärtet.

Die mechanischen Eigenschaften spielen eine elementare Rolle bei den Anwendungsmöglichkeiten der UP-Harze. Auch wenn durch Zug- und Biegeversuche nur eindimensionale Belastung angelegt wird, werden doch vor allem im Vergleich zu anderen Werkstoffen wertvolle Informationen über die Belastbarkeit der Harze gewonnen.

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften von UP-Harzen.^[nach 74]

Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]
Allzweckharz (Orthophthal)	55	2,1	80	3.900
Isophthalharz	75	3,3	130	3.600
BPA-Fumarat	40	1,4	110	3.400
Chlorendic	20	1,2	120	3.900

Tabelle 4 zeigt die mechanischen Eigenschaften einiger UP-Harz Typen. Isophthalharze haben bessere Zug- und Biegeeigenschaften als Orthophthalharze. BPA-Fumarat- und Chlorendic-Harze haben aufgrund der aromatischen Anteile bzw. des enthaltenen Chlors eine starre Struktur und sind daher brüchiger. Aber wegen dieser starren Strukturen bieten sie deutlich bessere Chemikalien- und Korrosionsbeständigkeiten.

3.6.9 DMA

Mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), auch dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) genannt, lässt sich die Glasübergangstemperatur T_g , also der Punkt, an dem Duromere "erweichen", am besten bestimmen. Der Einsatzbereich von Duromeren liegt unterhalb ihrer Glasübergangstemperaturen, da die mechanischen Eigenschaften im Bereich von T_g deutlich nachlassen. Als

Alternativmethode ist hier die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zu nennen, mit der aber häufig nur sehr breite Übergänge erhalten werden, die nicht auswertbar sind.^[110] T_g hängt von der Steifigkeit und der Molmasse der Polyesterkette und der Vernetzungsdichte ab. Bei konventionellen UP-Harzen liegt der T_g meist zwischen 30 und 185 °C, bei Spezialharzen mit hohen Dicyclopentadien-Anteilen (DCPD) bis zu 220 °C, wenn bei 200 °C nachgehärtet wird.

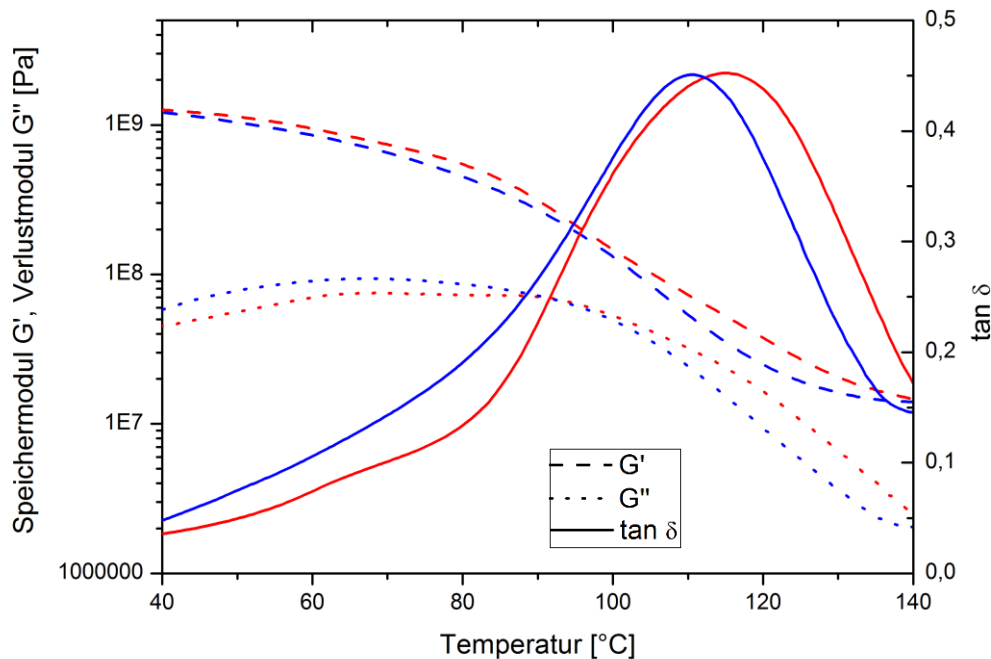


Abbildung 31: Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') über die Temperatur bei der 2. Aufheizung (rot) und die 2. Abkühlung (blau) des UP-Harzes LH7 (3,5 K/min).

Abbildung 31 zeigt jeweils die 2. Aufheizung und Abkühlung des konventionellen UP-Laminierharzes LH7. Als T_g wird das Maximum von $\tan \delta$ der 2. Aufheizung definiert. Die Glasübergangstemperatur T_g von LH7 liegt bei 116 °C. Mit der ersten Aufheizung wird die thermische Vorgeschichte der Proben gelöscht.

3.6.10 TGA

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird eine Probe unter definierten Bedingungen erhitzt und Massenänderungen über Temperatur und Zeit über eine Waage registriert. Um Oxidationen zu vermeiden wird die Probe mit Stickstoff gespült. Die Gewichtsabnahme gibt Hinweise auf in der Probe enthaltene flüchtige

Verbindungen (Wasser, Monomere) und Zersetzungsreaktionen und damit auf die Temperaturstabilität.

3.6.11 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel Θ an der Oberfläche von Kunststoffen mit einem Wassertropfen gibt wichtige Informationen über die Polarität der Kunststoffe. Je größer die Polarität und damit die Wechselwirkungen mit dem Tropfen, desto kleiner Θ , desto flacher der Tropfen. Je größer Θ , desto größer ist die Witterungsbeständigkeit gegenüber Feuchte. Der Kontaktwinkel von UP-Harzen aus gleichen Monomeren kann auch Hinweise über die Endgruppenverteilung und -anzahl geben. Säureterminierte Harze haben aufgrund der höheren Polarität kleinere Θ als hydroxylterminierte. Die Kontaktwinkel unbehandelter Kunststoffe wie PE, PP, PMMA, ABS, PBT und PTFE liegen zwischen 70 und 110 °. Damit sind sie zu unpolar für eine Lackierung und müssen einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden um die Haftung für Lacke zu erhöhen.^[111]

3.7 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

In diesem Kapitel geht es um verschiedene Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wie die zwischen Viskosität und Molmasse von Polymeren (η -M) und die zwischen Viskosität und Temperatur von Polymeren (η -T).

η -M-Beziehung

Es ist wichtig, den Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Molmasse von Polymeren zu kennen, da beide Parameter ausschlaggebend für die Eigenschaften des Polymers sind. Die Viskosität spielt eine große Rolle in der Verarbeitung: Sie sollte möglichst klein sein, da die Verarbeitung sonst kosten- und energieintensiv werden kann. Die Molmasse darf bei UP-Harzkomponenten nicht zu klein sein, da sonst zu wenige Doppelbindungen pro Polymer vorhanden sind, bei der Aushärtung keine ausreichende Vernetzung zwischen einzelnen Polymerketten stattfindet und die mechanischen Eigenschaften darunter leiden.

Laun hat die Beziehung zwischen Viskosität und Molmasse von Polyamiden untersucht. Polyamide sind ungesättigten Polyestern chemisch gesehen sehr

ähnlich, daher sollten sich auch die η -M-Beziehungen ähneln. Mark und Houwink haben für lineare Polymere folgenden Zusammenhang zwischen der Ruhescherviskosität η_0 und dem Gewichtsmittel der Molmasse M_w gefunden (Mark-Houwink-Gleichung):^[112]

$$\eta_0 = c M_w^x \quad (22)$$

c = Polymerspezifische Konstante

Laun hat Polyamide ab $M_w = 18.000$ g/mol untersucht und für den Exponenten $x = 3,5$ ermittelt.^[113] Die Beziehung gilt Molmassen-unabhängig.

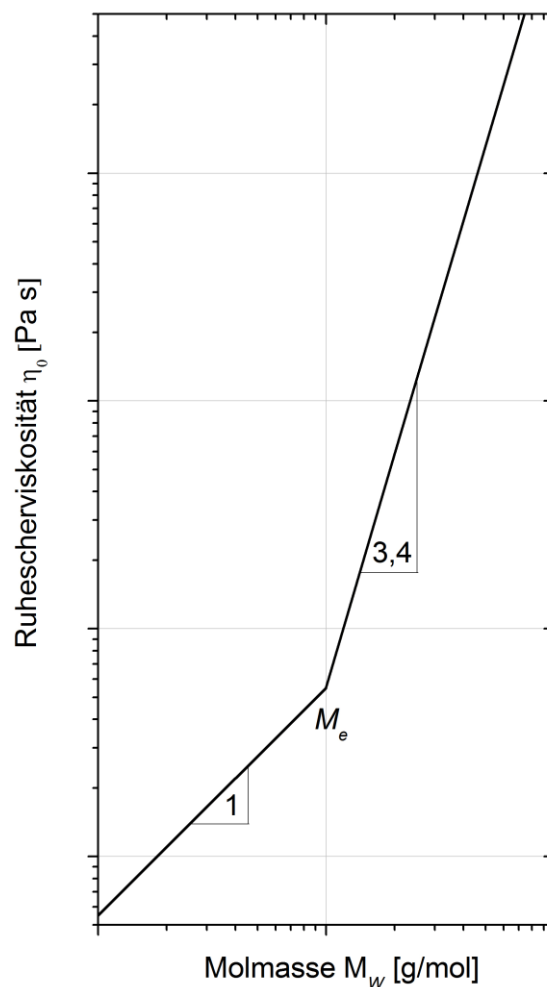


Abbildung 32: Doppeltlogarithmische Auftragung der Ruhescherviskosität über die Molmasse bei Polymeren.^[nach 112]

Ähnliche Beziehungen für unterschiedlichste lineare Polymere mit Exponenten von 3,0 bis 3,6 wurden in verschiedenen Studien gefunden.^[112] Diese gelten jedoch erst,

wenn die Polymere größer als die sogenannte kritische Verschlaufungsmolmasse M_e sind und verschlaucht vorliegen. Für Polymere kleinerer Molmasse, die nicht verschlaucht vorliegen, gilt Gleichung 22 mit einem Exponenten von 1.

Abbildung 32 stellt die allgemeine Beziehung zwischen η_0 und M_w graphisch dar. M_e liegt für andere Polyester im Bereich von 1.250 – 3.000 g/mol,^[112,114,115] was etwa der Molmasse von UP-Harzkomponenten entspricht. Die Erwartung für itaconsäurebasierte UP-Harzkomponenten ist also, dass der Exponent in der Beziehung der Ruhescherviskosität η_0 von der Molmasse M_w (Gleichung 22) für kleinere Molmassen zwischen 1 und 3,5 ist (Übergangsbereich aufgrund der Molmassenverteilung) und für größere Molmassen M_w 3,5 ist.

η -T-Beziehung

Die Viskosität η ist stark temperaturabhängig und um die meist hohe Viskosität von Polymeren während der Verarbeitung zu senken, wird in industriellen Prozessen häufig bei erhöhter Temperatur gearbeitet. Um die ideale Verarbeitungstemperatur zu ermitteln, ist es wichtig den Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur zu kennen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gibt es unterschiedliche mathematische Ansätze. Die Annäherung nach Arrhenius zeigt die folgende Gleichung:

$$\eta = a^{E_A/RT} \quad (23)$$

a = Materialkonstante

E_A = Fließaktivierungsenergie

R = allgemeine Gaskonstante (8,314 J/mol K)

Die Fließaktivierungsenergie E_A ist die Energie, die nötig ist, damit Polymermoleküle die interne Reibung überwinden und aneinander vorbeigleiten können. Die graphische Auftragung des natürlichen Logarithmus der Viskosität über die reziproke Temperatur zeigt eine lineare Abhängigkeit, in Abbildung 33 beispielhaft für Polyisobutylen (PIB), Polypropylen (PP), High-Density-Polyethylen (HDPE) und Low-Density-Polyethylen (LDPE) abgebildet.

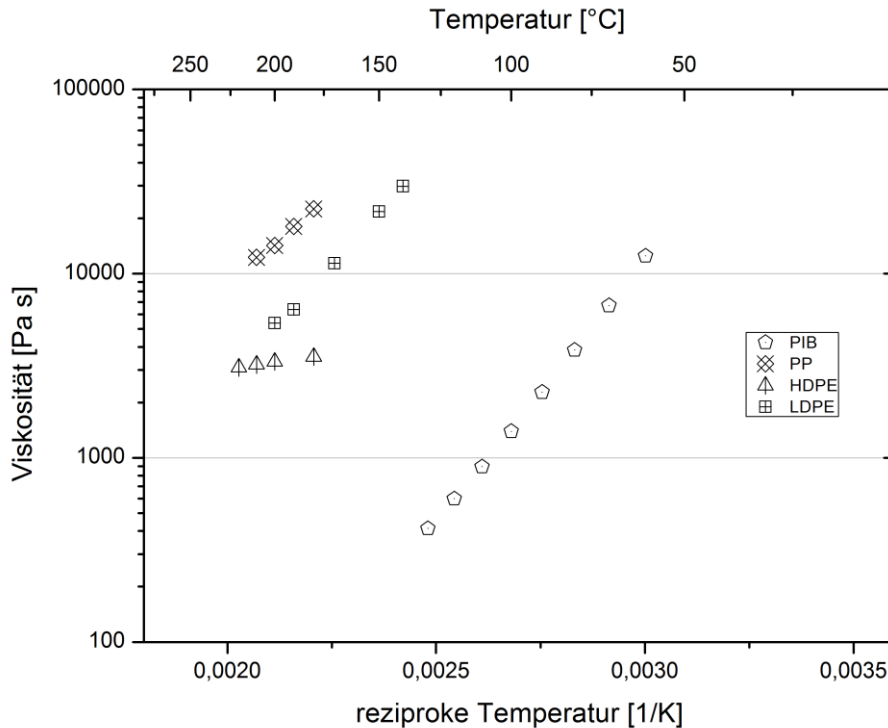


Abbildung 33: Darstellung der Viskosität über die reziproke Temperatur von einigen Polymeren.

Durch Berechnung von E_A können die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen T nach Gleichung 24 berechnet und damit die optimalen Verarbeitungstemperaturen bestimmt werden. Bei Newtonischen Fluiden (s. z.B. Abb. 25 in Kap. 3.2.1) ist die Berechnung nach Arrhenius ausreichend genau.

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (24)$$

Ein weiterer mathematischer Ansatz ist die Berechnung nach Williams, Landel und Ferry (WLF). Die WLF-Gleichung lautet:^[116,117]

$$\eta = a \frac{\exp \left(\frac{-C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r} \right)}{C_2+T-T_r} \quad (25)$$

mit a ; C_1 ; C_2 ; T_r = empirische Parameter

Bei $T_r = T_g$, der Glasübergangstemperatur, ergibt sich empirisch für viele Polymere $C_1 = 17,44$ und $C_2 = 51,6$ K.^[118] Deutlich genauer ist es jedoch die WLF-Parameter an experimentell bestimmte Daten zu fitten.

Laun hat für Polyamide eine molmassenunabhängige Fließaktivierungsenergie $E_A = 60$ kJ/mol berechnet, dabei jedoch erst einen Bereich ab $M_w = 18000$ g/mol betrachtet.^[113] Im Bereich kleinerer Molmassen um M_e ist eine Abhängigkeit zu

erwarten, da der Einfluss der Endgruppen und der Mono- und Oligomere größer ist und die Polymere nicht verschlauft vorliegen.

Tabelle 5 zeigt einige unter gleichen Bedingungen gemessene und berechnete Vergleichswerte von E_A für unterschiedliche Polymere. Lineare Polyester liegen im Bereich von 45 – 70 kJ/mol. Die Berechnung erfolgte nach dem Arrhenius Ansatz.

Tabelle 5: Berechnete Fließaktivierungsenergien E_A von einigen Polymeren. E_A : a = Berechnung nach Arrhenius; b = Literaturwerte.

Polymer	Struktur	E_A [kJ/mol]
LD-Polyethylen (LDPE) ³	Langkettenverzweigtes Polyolefin	12 ^a
HD-Polyethylen (HDPE) ⁴	Lineares Polyolefin	48 ^a
Polypropylen (PP) ⁵	Lineares Polyolefin	38 ^a
Polyisobutylen (PIB) ⁶	Lineares Polyolefin	54 ^a
Polybutylenterephthalat (PBT)	Linearer Polyester	47 ^b
Polyethylenterephthalat (PET)	Linearer Polyester	56 – 69 ^b
Boltorn H30 ⁷	Hyperverzweigter Polyester	140 ^a

³ LDPE: Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie (AKI), Probensammlung zur Kunststoffkunde.

⁴ HDPE: Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie (AKI), Probensammlung zur Kunststoffkunde.

⁵ PP: Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie (AKI), Probensammlung zur Kunststoffkunde.

⁶ PIB: Oppanol B12 N, BASF, $M_w = 50.000$ g/mol.

⁷ Boltorn H30, Polymer Factory, 2,2-Bis-(methylol)propionat-(bis-MPA), M_w (theoret.) = 3.608 g/mol.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Arbeit wurden die Eigenschaften von konventionellen UP-Harzen untersucht. Zusätzlich wurden so Analytikmethoden getestet und validiert. Anschließend wurde eine Auswahl an monomerfreien UP-Harzkomponenten synthetisiert, charakterisiert und abschließende Versuche zu Füllstoffen und Reaktivverdünnern auf Basis nachwachsender Rohstoffe durchgeführt.

4.1 Konventionelle UP-Harze

Im industriellen Bereich werden Halbzeuge, Prepregs und Formmassen auf Basis von UP-Harzen bei erhöhten Temperaturen und Drücken geformt und gehärtet. Häufig enthalten sie nur noch einen kleinen Anteil an ungesättigten Polyestern (z. B. SMC: 12 %; BMC: 10 – 35 %). Die Viskosität der härtbaren Formmassen liegt vor der Aushärtung bei Verarbeitungstemperaturen (70 – 120 °C) im Bereich von 1 – 50 Pa s.^[3]

Im Hobbybereich werden UP-Harzformulierungen mit deutlich höherem Harzgehalt angeboten. Die Analyse einer Auswahl dieser UP-Harze zeigt in welchem Bereich sich relevante Eigenschaften der flüssigen Harze wie Viskosität, Säurezahl und Gelzeit befinden und wie die mechanischen Eigenschaften im festen Zustand sind.

Tabelle 6 zeigt die Eigenschaften ausgewählter konventioneller UP-Harze. Das LH7⁸ ist ein Laminierharz, das für faserverstärkte Formteile verwendet wird, das TC1⁹ ist ein Topcoat und die Spachtelmasse SSP1¹⁰ wird hauptsächlich für Reparaturarbeiten eingesetzt (weitere Informationen zu den konventionellen UP-Harzen im Anhang). Alle drei Formulierungen beinhalten als Reaktivverdünner zugesetztes Styrol. Die Spachtelmasse hat den geringsten Styrolanteil, da er zu 45 % aus mineralischen Füllstoffen besteht. Um das Herablaufen von vertikalen Flächen zu vermeiden sind die drei UP-Harze mit Thixotropiermittel versetzt. Dadurch ergeben sich für die flüssigen UP-Harze bei kleinen Scherraten deutlich höhere Viskositäten oder sogar

⁸ LH7: Palatal U 570 TV-01 V (auf Basis von o-Phthalsäure) von Büfa

⁹ TC1: Disitron 420 C (o-Phthalsäure) von Polynt

¹⁰ SSP1: Spachtelmasse (n.a.) von airo

Fließgrenzen. Nach Zusatz und Durchmischen mit dem Härter bleiben bei dem LH7 bei 20 °C 45 min Zeit zur Verarbeitung. Die anderen beiden Harze gelieren bereits in unter 10 min. Die Glasübergangstemperaturen T_g reichen von 54 über 68 bis 116 °C, wobei der Topcoat TC1 die niedrigste und das Laminierharz LH7 die höchste T_g aufweist. Bei der Zugfestigkeit schneidet die Spachtelmasse mit 30 N/mm² vor dem Laminierharz LH7 (22) und dem Topcoat TC1 (12) ab, die höchste Biegefestigkeit hat hingegen das Laminierharz LH7 mit 72 N/mm² vor der Spachtelmasse SSP1 und dem Topcoat (13).

Tabelle 6: Eigenschaften ausgewählter konventioneller UP-Harze.

Harz Eigenschaft	LH7	LH7 styrol- vermindert	TC1	TC1 styrol- vermindert	SSP1
Reaktivverdünner (Gew%)	Styrol (42 - 45)	Styrol (2 - 5)	Styrol (25 - 29)	Styrol (1 - 5)	Styrol (10 - 20)
η_0 [Pa s]	Fließgrenze; 0,93 (100 s ⁻¹)	13.000	8,6; 2,8 (100 s ⁻¹)	11.600	Fließgrenze 2,9 (100 s ⁻¹)
E_A [kJ/mol]	45,2 (WLF)	n.b.	55,0	110,7	n.b.
Säurezahl [mg KOH/g]	27,6	n.b.	n.b.	n.b.	5
OHZ [mg KOH/g]	19,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
DBZ [mg KOH/g]	1.283	n.b.	573	n.b.	711
Gelzeit [min] bei 20 °C	45	n.b.	9	(151 bei 60 °C)	8
T_g [°C]	116	70	54	34	68
Zugfestigkeit [N/mm ²]	22 ± 5	n.b.	12 ± 1	1,3 ± 0,1	30 ± 2
Bruchdehnung [%]	1,8 ± 0,3	n.b.	31 ± 7	51 ± 37	3,2 ± 0,7
Biegefestigkeit [N/mm ²]	72 ± 2	81 ± 18	13 ± 2	1,0 ± 0,4	59 ± 6
Biegemodul [N/mm ²]	10.200 ± 1.900	9.600 ± 1.200	900 ± 50	200 ± 20	5.900 ± 700
Biegedehnung [%]	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1	6,3 ± 1,1	1,7 ± 0,1

Ergänzend wurde dem Laminierharz LH7 und dem Topcoat TC1 durch Trocknung bei 40 °C im Vakuum ein Großteil des Reaktivverdünners entfernt. Dadurch erhöht sich die Viskosität jeweils auf über 10.000 Pa s. Die Fließaktivierungsenergie E_A , ein Maß für die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, des Topcoats TC1 verdoppelt sich von 55 auf 111 kJ/mol. Styrol erhöht außerdem die Doppelbindungszahl und verringert die Gel- und Aushärtungszeiten. Mit deutlich verringertem Styrol-Gehalt sinken auch die Werte für T_g , beim Laminierharz LH7 um 46 auf 70 °C, beim Topcoat um 20 auf 34 °C. Zug- und Biegefestigkeit verringern sich beim Topcoat TC1 um den Faktor 10. Die Biegefestigkeit des Laminierharzes LH7 steigt hingegen leicht an.

Die so ermittelten Eigenschaften und Werte dienen neben den Literaturwerten als Richtwerte für die zu entwickelnden UP-Harzkomponenten auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

4.2 UP-Harzkomponenten auf Basis von Itaconsäure

Durch Polykondensation und anschließende radikalische Polymerisation werden aus Itaconsäure und verschiedenen Diolen, die auf Basis nachwachsender Rohstoffe generierbar sind, ungesättigte Polyesterharzkomponenten hergestellt und charakterisiert.

Im folgenden Kapitel werden zunächst unterschiedliche Katalysatoren für die Polykondensation und unterschiedliche Härter für die radikalische Vernetzung getestet und anschließend unterschiedliche UP-Harzkomponenten synthetisiert. In Kombination mit Itaconsäure als ungesättigter Dicarbonsäure wird dabei die Alkoholkomponente in Bezug auf Kohlenstoffkettenlänge und Methylverzweigungen variiert.

4.2.1 Katalysatorwahl

Polykondensationen mit Dicarbonsäuren können autokatalytisch ablaufen. Daher wurde zunächst untersucht, welchen Einfluss der Einsatz von Polykondensationskatalysatoren hat. Dazu wurden zwei Polykondensationen von Itaconsäure mit 1,2-Propandiol gefahren. Versuch A) wird komplett ohne zusätzlichen Katalysator durchgeführt. Zu Versuch B) werden nach 270 min autokatalytischer

Reaktion 0,1 mol% Doppelbindungsäquivalente des Katalysators Tetrabutyltitanat gegeben und insgesamt 120 min bei stark reduziertem Druck weiter kondensiert. Vor der Katalysatorzugabe weisen beide Versuche ähnliche Molmassen auf (Tabelle 7, nach 270 min). Zum Reaktionsabschluss ist die Molmasse des Versuchs mit Tetrabutyltitanat jedoch deutlich größer als ohne (Tabelle 7, 390 min).

Tabelle 7: Molmassenvergleich der Polykondensationen von Itaconsäure mit 1,2-Propandiol ohne Katalysator (A) gegenüber mit Tetrabutyltitanat (B).

Versuch	Katalysator	Zeitpunkt	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]
A)	ohne	270 min	244	475	715
A)	ohne	390 min	968	1.357	1.756
B)	Tetrabutyltitanat	270 min	331	503	683
B)	Tetrabutyltitanat	390 min	1.380	2.066	3.125

In der Industrie wird hauptsächlich Tetrabutyltitanat,^[79] welches die besten Gesamteigenschaften hat,^[67] für Polykondensationen verwendet und im Labormaßstab auch anorganische Säuren wie die *p*-Toluolsulfonsäure. Im Folgenden werden Itaconsäure und ein weiteres biobasiertes Diol, 1,3-Propandiol, in Versuchen mit ähnlichen Bedingungen mit beiden Katalysatoren polykondensiert. Die Katalysatorkonzentration betrug jeweils 0,1 mol% der Doppelbindungsäquivalente. Tabelle 8 zeigt die erzielten Molmassenverteilungen. Nach 250 min wurde die Reaktion mit Tetrabutyltitanat (Versuch C) abgebrochen, daher werden hier die Molmassen zu diesem Zeitpunkt verglichen. M_n ist mit Tetrabutyltitanat deutlich höher, M_w und M_z sind mit beiden Katalysatoren jedoch im selben Bereich. Außerdem fällt auf, dass das Produkt mit *p*-Toluolsulfonsäure (Versuch D) eine Gelbfärbung und mit Tetrabutyltitanat eine deutlich intensivere Orangefärbung erhält.

Tabelle 8: Molmassenvergleich der Polykondensationen von Itaconsäure mit 1,3-Propandiol mit Tetrabutyltitanat (C) gegenüber mit *p*-Toluolsulfonsäure (D).

Versuch	Katalysator	Zeitpunkt	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]
C)	Tetrabutyltitanat	250 min	1.610	2.382	3.860
D)	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	250 min	989	2.214	3.780

Beide Katalysatoren weisen also ähnlich gute Aktivitäten auf. Da Tetrabutyltitanat jedoch etwas aktiver ist und im industriellen Maßstab der Standard ist, wird er auch in dieser Arbeit standardmäßig verwendet.

Im Produkt stört der Katalysator, daher wird dieser nach der Polykondensation durch die Zugabe von Triphenylphosphit deaktiviert.

4.2.2 Aushärtungstests

Es wurden unterschiedliche Härtungssysteme mit einem Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse getestet. Ausgewählt wurden die in der Industrie hauptsächlich verwendeten konventionellen Härtungssysteme Dibenzoylperoxid (BPO) mit Beschleuniger Dimethylanilin und Methylethylketonperoxid (MEKP) mit Beschleuniger Cobaltoktoat.^[74] Beide werden üblicherweise mit Beschleuniger zur Kalthärtung, also bei Raumtemperatur, eingesetzt, können ohne Beschleuniger aber auch zur Warmhärtung genutzt werden. Die Harzproben werden jeweils mit 2 Gew% einer Beschleunigerlösung (11 Gew% Dimethylanilin in Petrolether (→ 0,22 Gew% im Harz) bzw. 1 Gew% Cobaltoktoat in Petrolether (→ 0,02 Gew% im Harz) verrührt und anschließend mit 2 Gew% des Härter (BPO bzw. MEKP) verrührt und in einer Silikonform aus- und nachgehärtet (Tabelle 9).

Tabelle 9: Bedingungen bei den Aushärtungstests mit BPO und MEKP.

Härter	Beschleuniger	Zeit	Nachhärtung
2 % BPO	<i>N,N</i> -Dimethylanilin	3 h	16 h bei 40 °C + 16 h bei 60 °C
2 % MEKP	Cobaltoktoat	3 h	16 h bei 40 °C

Das Harz mit BPO Härter ist nach 3 h geliert, aber auch nach 16 h bei 40 °C und 16 h bei 60 °C nicht komplett ausgehärtet. Es bleibt sehr flexibel mit einer klebrig-schmierigen Oberfläche. Das Harz mit MEKP Härter ist nach 3 h äußerlich ausgehärtet. Nach 16 h bei 40 °C hat es eine klebfreie Oberfläche und ist vollständig durchgehärtet. Daher wird für alle folgenden Härtungsversuche MEKP in Kombination mit Cobaltoktoat verwendet.

4.2.3 Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)

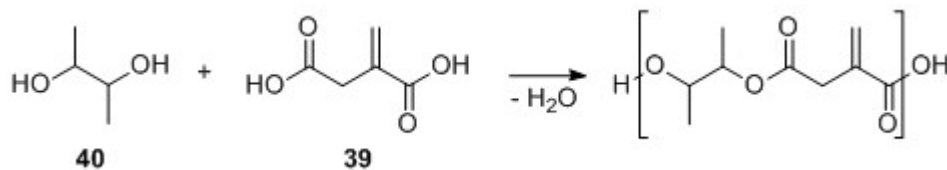


Abbildung 34: Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

Abbildung 34 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) (abgekürzt 2,3BDIA). Tabelle 10 zeigt den Reaktionsverlauf der Polykondensation von Itaconsäure mit 2,3-Butandiol zu Poly(1,2-dimethylethylenitaconat). Die mittleren Molmassen steigen analog zum Polymerisationsgrad P_n kontinuierlich an. Die Viskosität η_0 steigt kontinuierlich auf 340.000 Pa s. Probe 1 wurde vor der Katalysator-Zugabe genommen. Damit liegt η_0 von Probe 2 um den Faktor 30 höher als bei den konventionellen UP-Harzen ohne Reaktivverdünner (Vgl. Tab. 5).

Tabelle 10: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	PDI	P_n	η_0 [Pa s]	E_A [kJ/mol]
1	307	799	1.134	2,60	1,7	1.280	111
2	737	1.535	2.523	2,08	4,0	340.000	153

Eigenschaften der Polyesterharzkomponente

Der Frequenztest von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) bei Frequenzen von 628 – 0,1 rad/s wird in Abbildung 35 gezeigt. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung von 0,1 bis etwa 50 rad/s weist der Verlustmodul G'' eine lineare Abhängigkeit von der Frequenz mit der Steigung 1. Die Werte des Speichermoduls G' streuen bei kleinen Frequenzen relativ stark, daher ist die lineare Abhängigkeit von der Frequenz mit der Steigung 2 hier schlecht zu sehen. Die hohe Streuung ist auf die hohe Viskosität der Probe zurück zu führen. Das Rheometer kommt hier an seine Grenzen. Aufgrund der starken Streuung der Speichermodulwerte kann eine vorzeitige Vernetzung der UP-Harzkomponente nicht ausgeschlossen werden. Dafür würde auch die unerwartet hohe Ruhescherviskosität sprechen.

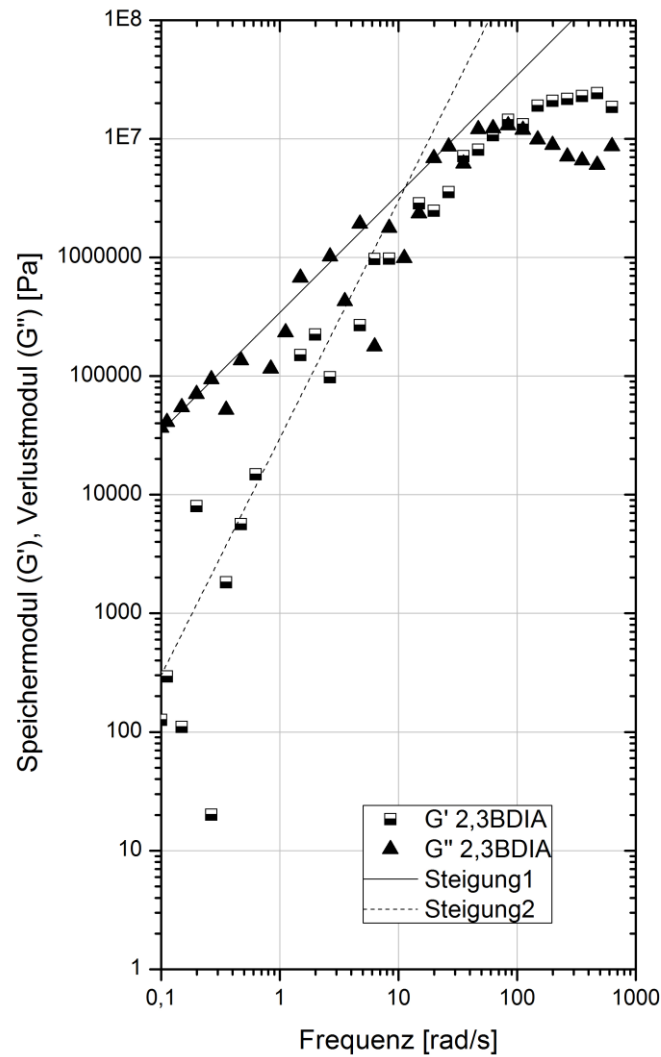


Abbildung 35: Frequenztest von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

Tabelle 11 zeigt die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 – 90 °C. Auffällig ist der starke Abfall mit zunehmender Temperatur. Abbildung 36 zeigt die logarithmische Auftragung der Viskosität ($\ln \eta$) über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$). Aus diesem Zusammenhang lässt sich nach Arrhenius (Gleichung 23) die Fließaktivierungsenergie E_A zu 153 kJ/mol berechnen und liegt damit deutlich höher als andere lineare Polyester (45 – 70 kJ/mol, vgl. Tabelle 5).^[74] Der Fakt, dass die Viskosität sich bei erhöhter Temperatur stark verringert spricht dagegen, dass die UP-Harzkomponente vorzeitig vernetzt ist.

Tabelle 11: Viskositäten von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa s]
20	340.000
30	18.000
50	250
70	14,1
90	1,9

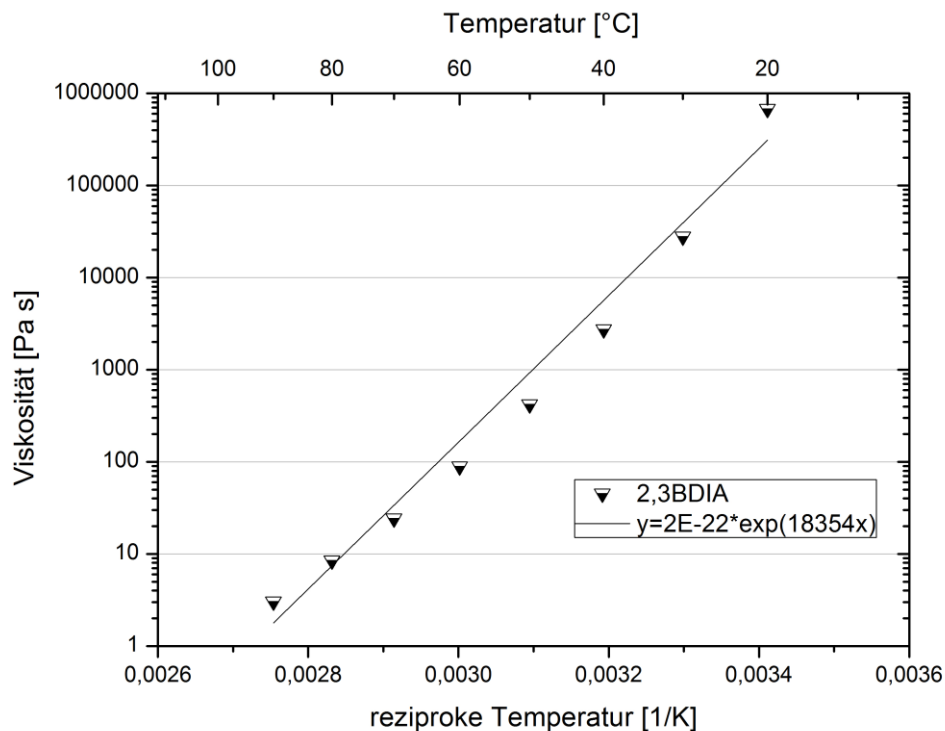


Abbildung 36: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.

Abbildung 37 zeigt den Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Molmasse M_w von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat). Ein Fit nach Gleichung 22 ergibt für den Bereich von 500 – 1.500 g/mol eine Steigung von 7,2. Die Abhängigkeit ist damit deutlich größer als bei anderen linearen Polymeren, bei denen Steigungen von 3,0 – 3,6 erhalten werden.

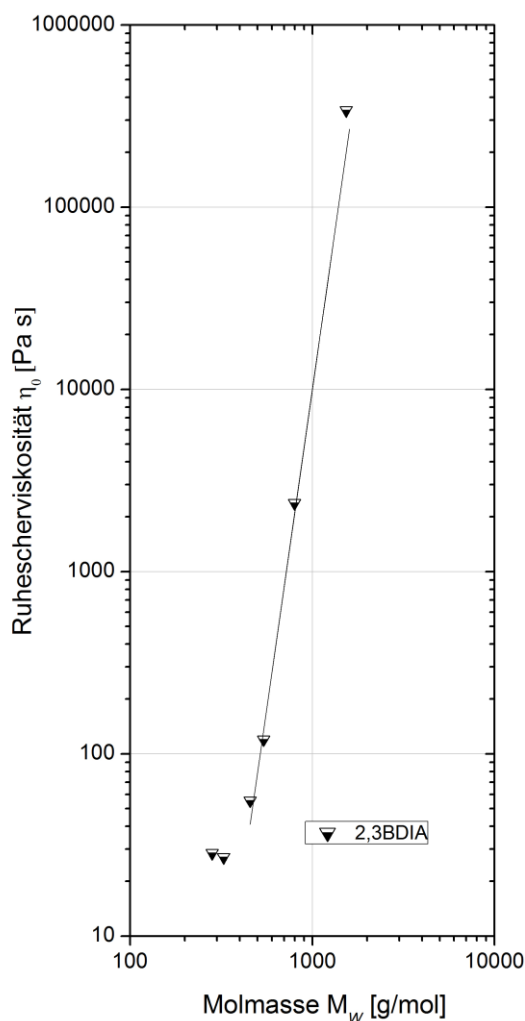


Abbildung 37: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) über die Molmasse.

In Abbildung 38 ist das FTIR-Diagramm des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) dargestellt. Besonders auffällig sind die breiten Banden für die alkohol- und carbonsäuretypischen OH-Valenzschwingungen im Bereich von $3.600 - 2.700 \text{ cm}^{-1}$, die CH-Valenzschwingungen bei 2.984 cm^{-1} und 2.947 cm^{-1} , die carbonyltypische CO-Valenzschwingung bei 1.713 cm^{-1} , die CC-Unsättigungs-Valenzschwingungs-Bande bei 1.639 cm^{-1} , die CH_2 -Streckschwingungsbande bei 1.379 cm^{-1} , die estertypische COC-Valenzschwingungsbande bei 1.153 cm^{-1} und die olefinische CC-Streckschwingung bei 949 cm^{-1} . Nebenreaktionen, bei denen die CC-Doppelbindung verbraucht wird (Ordelte) und somit die CC-Streckschwingungsbande kleiner wird, sind nicht nachweisbar.

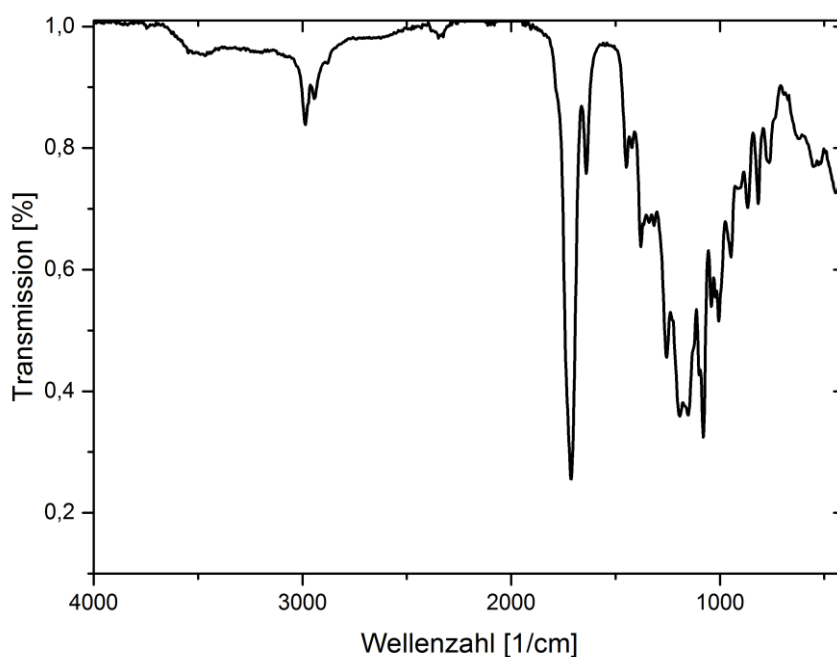


Abbildung 38: FTIR-Spektrum von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

Tabelle 12 zeigt die für den Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) titrierten Endgruppen. Das Harz hat 22 % mehr Carboxyl- als Hydroxylendgruppen. Die Doppelbindungen konnten nicht quantitativ bestimmt werden, da die Reaktivität der CC-Doppelbindung im Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) aufgrund der sterisch gehinderten Lage direkt am Rückgrat des Polymers nicht hoch genug ist.

Tabelle 12: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

Eigenschaft	Wert
OHZ	80,7 [mg/g] / 1,44 [mmol/g]
SZ	98,3 [mg/g] / 1,75 [mmol/g]
DBZ	n.b.
M_n [g/mol] aus SEC	737
M_n [g/mol] Berechnung Endgruppen	627
Kontaktwinkel [°]	45 ± 9

Nach Gleichung 17 wurde die Molmasse M_n aus den Titrationen der Endgruppen berechnet. Sie ist 18 % geringer als die per SEC ermittelte Molmasse M_n . Ein Grund hierfür ist, dass die Molmassenbestimmung per SEC keine Absolutmethode darstellt, da die Kalibrierung mit Polystyrolstandards erfolgte, deren hydrodynamischer Radius von dem der UP-Harze abweicht. Daher kommt es zu der modellbehafteten Abweichung

Härtungskinetik

Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) härtet bei 60 °C mit 2,0 % MEKP-Härter und 2,0 % Cobalt(II)-2-methylhexanoatbeschleuniger in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) im Vergleich zu herkömmlichen UP-Harzen relativ langsam aus. $\tan \delta = 1$ wird erst nach 5 h erreicht (Abbildung 39). Nach dem Cross-Over dominieren die elastischen Anteile im Material. Für eine komplette Vernetzung ist eine Nachhärtung bei 100 °C notwendig.

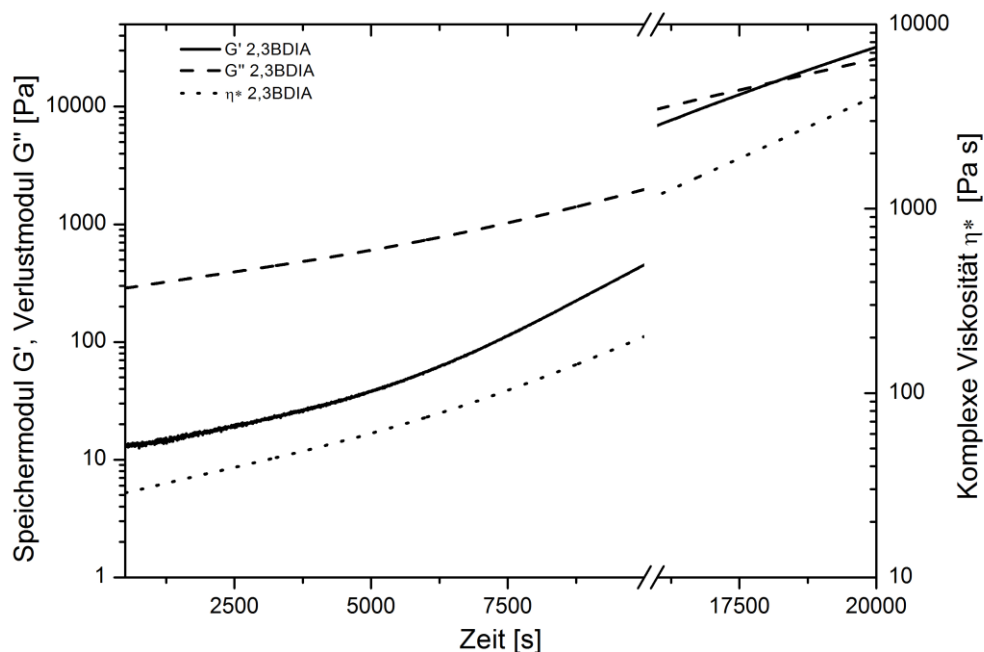


Abbildung 39: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) während der Aushärtung (komplette Abbildung: S. Abb. 79 im Anhang).

Eigenschaften des ausgehärteten Duromers

Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) hat im ausgehärteten Zustand aufgrund der kleinen Molmasse der Polymerschmelze und der damit verbundenen hohen Anzahl an hydrophilen Hydroxyl- und Carboxylendgruppen mit $45 \pm 9^\circ\text{C}$ einen wie erwartet relativ kleinen Kontaktwinkel Θ (Tabelle 12).

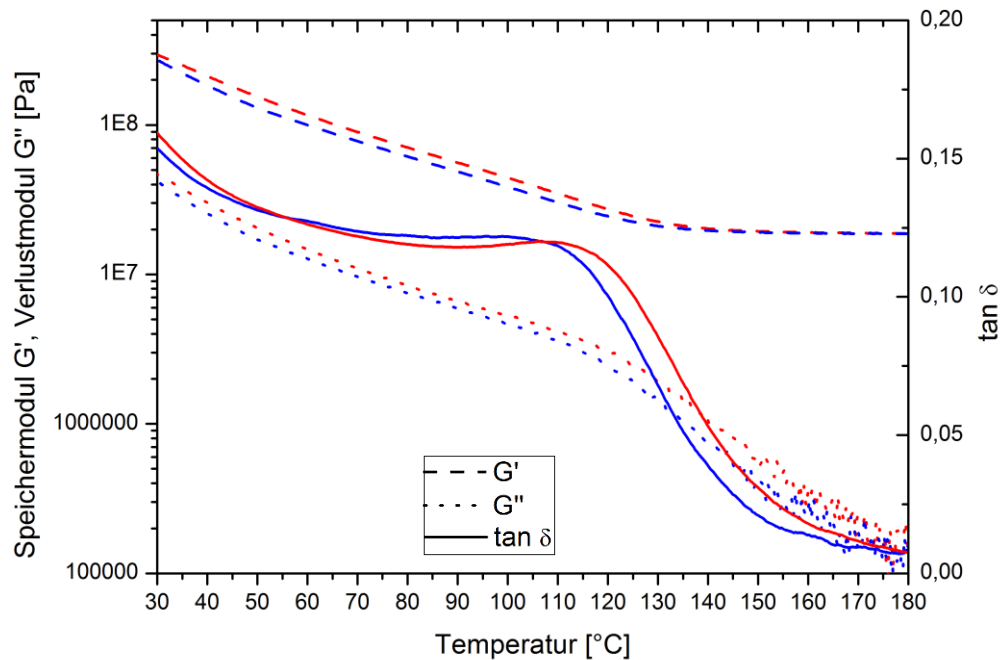


Abbildung 40: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.

Mit der DMA wird die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Abbildung 40 zeigt die 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)s. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) hat bei der Aufheizung ein Maximum bei 116°C und ein Plateau zwischen 50 und 70°C , bei der Abkühlung liegt das Maximum bei 110°C und das Plateau zwischen 80 und 105°C . Ein größeres Maximum liegt bei Temperaturen kleiner als 20°C , bei denen nicht gemessen wurde. Die Unterschiede bei Aufheizung und Abkühlung sind auf Trägheitseffekte bei der Temperatureinstellung zurück zu führen. Als T_g wird der Wert aus der 2. Aufheizung verwendet.

Mit einer Materialprüfmaschine werden die Zug- und Biegeeigenschaften von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) getestet, über die Tabelle 13 einen Überblick gibt.

Die Zugeigenschaften sind deutlich schwächer als bei anderen UP-Harzen (Vgl. Tabelle 4), ebenso die Biegefestigkeit. Der Biegemodul hingegen liegt in einem für UP-Harze typischen Bereich.

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)	8,2	7,2	51 ± 21	4.400 ± 2.000	1,5 ± 0,7

4.2.4 Poly(methylethylenitaconat)

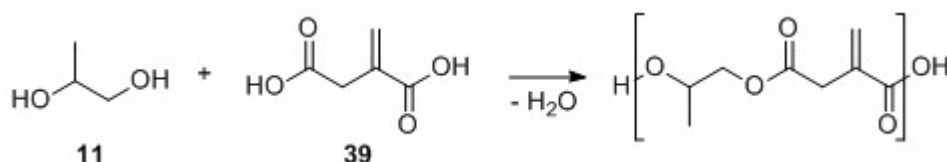


Abbildung 41: Synthese von Poly(methylethylenitaconat).

Abbildung 41 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese von Poly(methylethylenitaconat) (1,2PDIA). Tabelle 14 zeigt den Reaktionsverlauf der Polykondensation von Itaconsäure mit 1,2-Propandiol zu Poly(methylethylenitaconat). Die mittleren Molmassen steigen analog zum Polymerisationsgrad P_n kontinuierlich an. Die Viskosität η_0 steigt kontinuierlich auf 17.000 Pa s. Probe 1 wurde vor der Katalysator-Zugabe genommen, Probe 2 nach 6 h. Damit liegt η_0 von Probe 2 etwa in dem Bereich konventioneller UP-Harze ohne Reaktivverdünner (Vgl. Tab. 5).

Tabelle 14: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(methylethylenitaconat).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	PDI	P_n	η_0 [Pa s]	E_A [kJ/mol]
1	272	757	1.112	2,78	1,6	116	87,5
2	893	2.312	4.180	2,60	5,2	17.000	126

Eigenschaften der Polyesterharzkomponente

Die im Fließversuch ermittelte Ruhescherviskosität η_0 bei 20 °C beträgt 17.000 Pa s.

In Abbildung 42 ist der Frequenztest von Poly(methylethylenitaconat) im LVE-Bereich dargestellt. Über den Bereich von zwei Dekaden (0,1 – 10 rad/s) wird für G' die Steigung 1 und über drei Dekaden (0,1 – 100 rad/s) die Steigung 2 für G'' erreicht und damit kein Hinweis auf Vernetzung der linearen Polyesterketten gegeben.

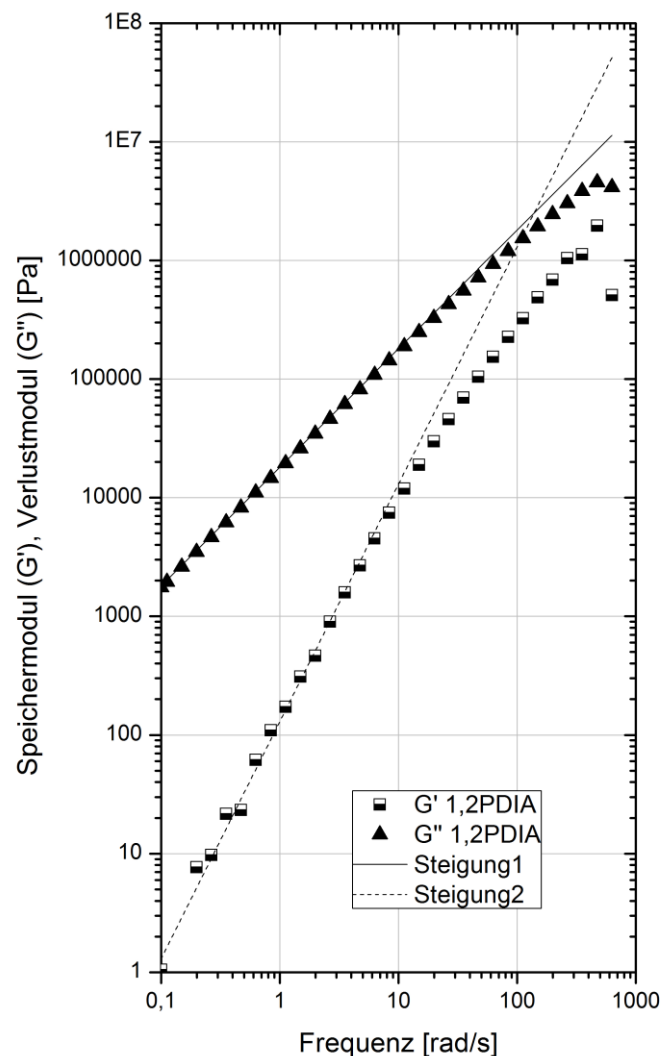


Abbildung 42: Frequenztest von Poly(methylethylenitaconat).

Tabelle 15 zeigt die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 – 90 °C. Auffällig ist der starke Abfall mit zunehmender Temperatur, bedingt durch die Entschlafung und bessere Kettenbeweglichkeit.

Tabelle 15: Viskositäten von Poly(methylethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa s]
20	17.000
30	1.530
50	46,3
70	4,21
90	0,8

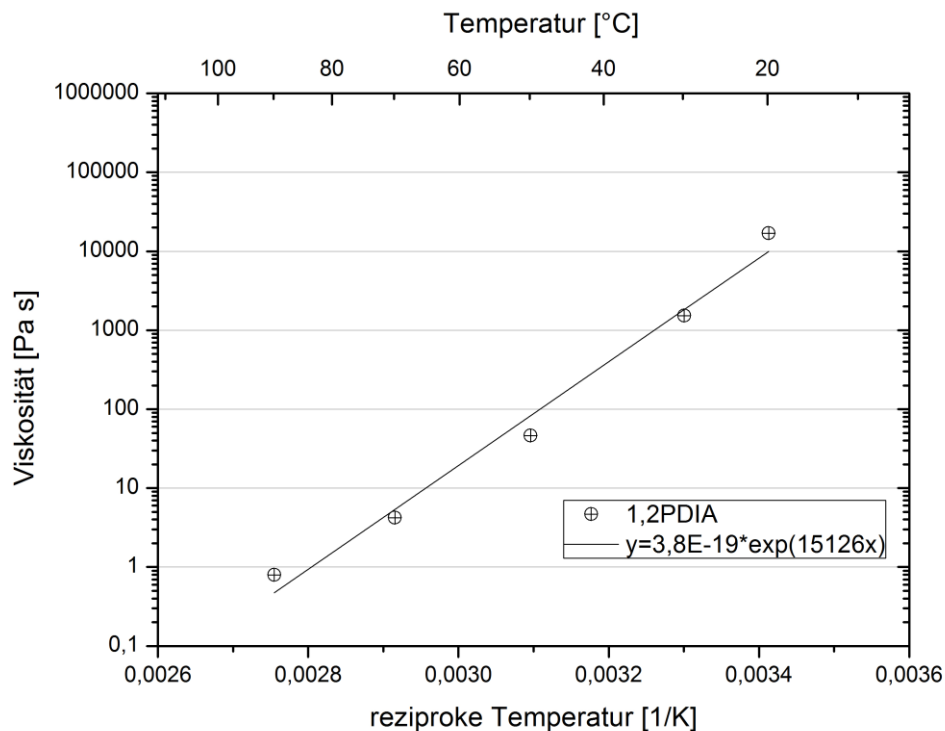


Abbildung 43: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.

In Abbildung 43 ist die logarithmische Auftragung der Viskosität ($\ln \eta$) über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$) dargestellt. Aus diesem Zusammenhang lässt sich nach Arrhenius (Gleichung 23) die Fließaktivierungsenergie E_A zu 126 kJ/mol berechnen und liegt damit deutlich höher als andere lineare Polyester (45 – 70 kJ/mol, vgl. Tabelle 5).^[74]

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Molmasse M_w von Poly(methylethylenitaconat) kann Abbildung 44 entnommen werden. Ein Fit nach Gleichung 22 ergibt für den Bereich von 500 – 2.500 g/mol eine Steigung von 4,4. Die Abhängigkeit ist damit größer als bei anderen linearen Polymeren, bei denen Steigungen von 3,0 – 3,6 erhalten werden, aber deutlich kleiner als die des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)s (7,2).

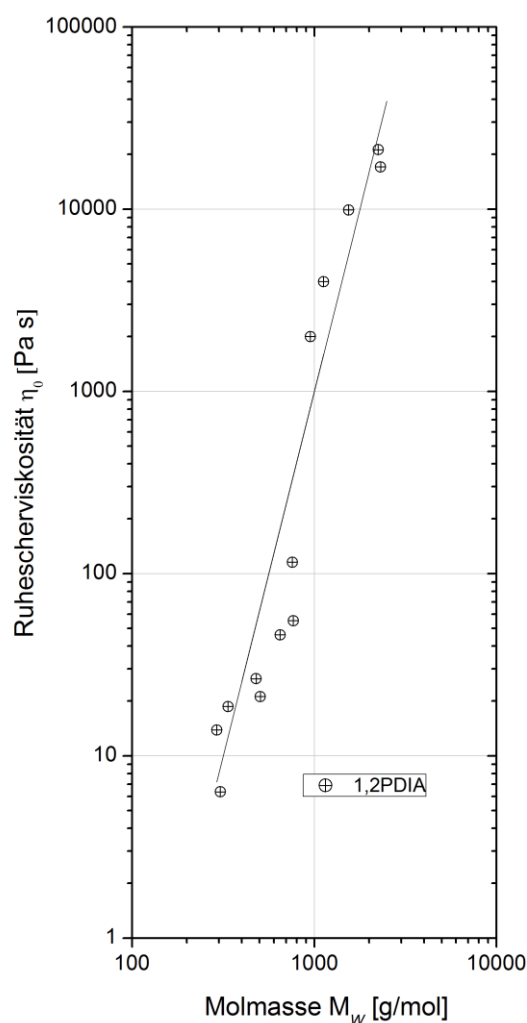


Abbildung 44: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) über die Molmasse.

Abbildung 45 zeigt das FTIR-Diagramm des Poly(methylethylenitaconat). Besonders auffällig sind die breiten Banden für die alkohol- und carbonsäuretypischen OH-Valenzschwingungen im Bereich von $3.600 - 2.800 \text{ cm}^{-1}$, die CH-Valenzschwingungen bei 2.986 cm^{-1} , 2.970 cm^{-1} und 2.949 cm^{-1} , die carbonyltypische CO-Valenzschwingung bei 1.717 cm^{-1} , die CC-Unsättigungs-Valenzschwingungs-

Bande bei 1.641 cm^{-1} , die CH_2 -Streckschwingungsbande bei 1.367 cm^{-1} , die Ester typische COC-Valenzschwingungsbande bei 1.146 cm^{-1} und die olefinische CC-Streckschwingung bei 957 cm^{-1} . Nebenreaktionen, bei denen die CC-Doppelbindung verbraucht wird (Ordelt), sind nicht nachweisbar.

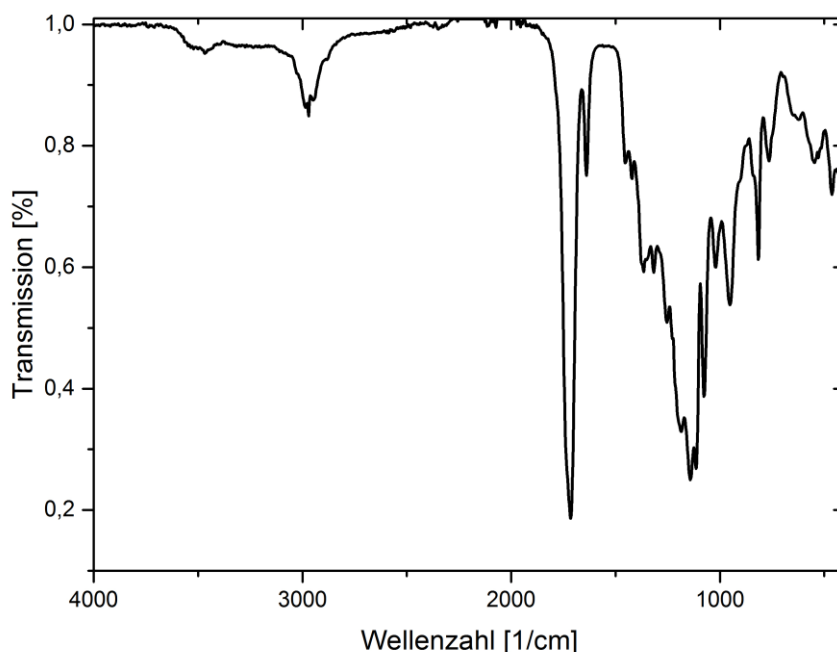


Abbildung 45: FTIR-Spektrum von Poly(methylethylenitaconat).

Die Verteilung von Hydroxyl- (76,6 mg/g) und Carboxylendgruppen (66,9 mg/g) ist ähnlich, es liegen 14 % mehr Hydroxyl- als Carboxylendgruppen vor (Tabelle 16).

Tabelle 16: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(methylethylenitaconat).

Eigenschaft	Wert
OHZ	76,6 [mg/g] / 1,37 [mmol/g]
SZ	66,9 [mg/g] / 1,19 [mmol/g]
DBZ	n.b.
M_n [g/mol] aus SEC	893
M_n [g/mol] Berechnung Endgruppen	782
Kontaktwinkel [°]	47 ± 4

Die Doppelbindungen konnten nicht quantitativ bestimmt werden, da die Reaktivität der CC-Doppelbindung im Poly(methylethylenitaconat) nicht hoch genug ist. Nach Gleichung 17 wurde die Molmasse M_n aus den Titrationen der Endgruppen berechnet. Sie ist 14 % geringer als die per SEC ermittelte Molmasse M_n . Grund hierfür ist wiederum die modellbehaftete Molmassenbestimmung per SEC, die keine Absolutmethode ist und mit Polystyrolstandards kalibriert wurde.

Härtungskinetik

Poly(methylethylenitaconat) erreicht bei Aushärtungsversuchen mit 2,0 % MEKP-Härter und 2,0 % Cobalt(II)-2-methylhexanoatbeschleuniger in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) bereits nach 47 min $\tan \delta = 1$ (Abbildung 46).

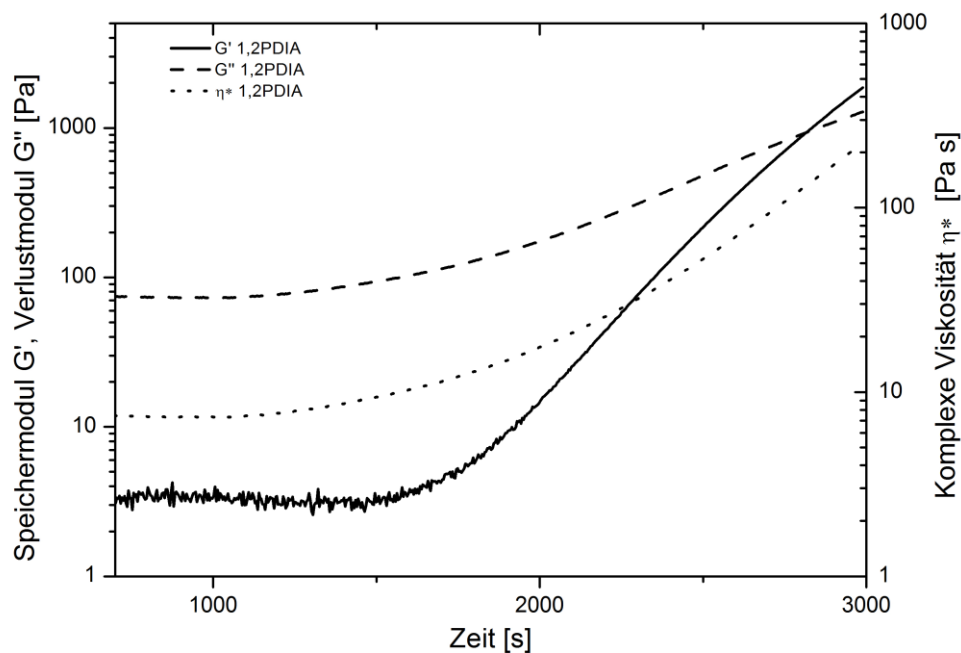


Abbildung 46: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) während der Aushärtung.

Eigenschaften des ausgehärteten Duromers

Der Kontaktwinkel (Tabelle 16) des ausgehärteten Harzes ist mit $47 \pm 4^\circ$ relativ gering im Vergleich zu anderen unbehandelten Kunststoffen wie z. B. PMMA oder PE.

Mit der DMA wird die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Abbildung 47 zeigt die 2. Aufheizkurve und die 2. Abkühlkurve des Poly(methylethylenitaconat)s. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) hat bei der Aufheizkurve ein Maximum bei 95°C und ein Plateau zwischen 50 und 70°C , bei der Abkühlkurve liegt das Maximum bei 86°C und das Plateau zwischen 40 und 60°C . Die Unterschiede bei Aufheizung und Abkühlung sind auf Trägheitseffekte bei der Temperatureinstellung zurück zu führen. Als T_g wird der Wert aus der 2. Aufheizung verwendet.

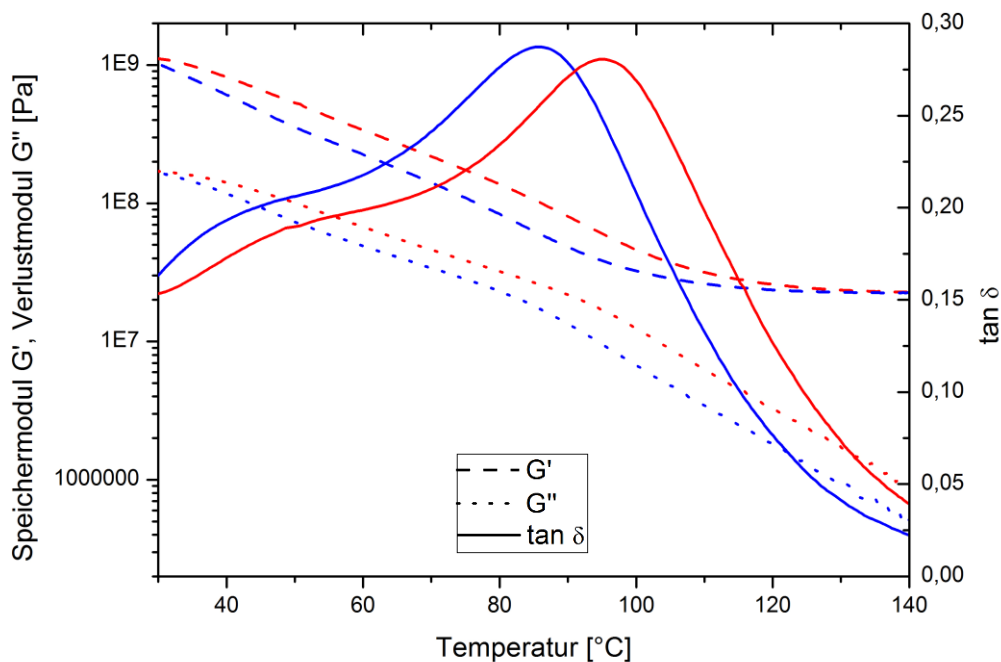


Abbildung 47: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(methylethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je $3,5\text{ K/min}$.

Mit einer Materialprüfmaschine werden die Zug- und Biegeeigenschaften von Poly(methylethylenitaconat) getestet, über die Tabelle 17 einen Überblick gibt. Die Zugeigenschaften sind schwach, im Bereich der Chlorendic-Harze. Die Biegeeigenschaften sind im Bereich von Allzweckharzen (Vgl. Tabelle 4).

Tabelle 17: Mechanische Eigenschaften von Poly(methylethylenitaconat).

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Poly(methylethylenitaconat)	26 ± 3	2,2 ± 0,2	76 ± 12	5.100 ± 200	1,6 ± 0,4

4.2.5 Poly(ethylenitaconat)

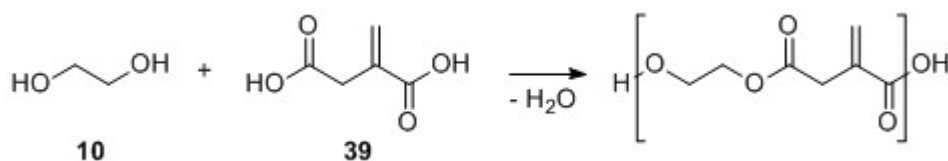


Abbildung 48: Synthese von Poly(ethylenitaconat)

Abbildung 48 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese von Poly(ethylenitaconat) (EGIA). Der Reaktionsverlauf der Polykondensation von Itaconsäure mit Ethylenglycol zu Poly(ethylenitaconat) wird in Tabelle 18 behandelt. Die mittleren Molmassen steigen analog zum Polymerisationsgrad P_n kontinuierlich an. Ebenso erhöht sich die Viskosität η_0 kontinuierlich auf 3.150 Pa s. Probe 1 wurde vor der Katalysator-Zugabe entnommen, Probe 2 während der Kondensation bei 0,5 mbar und 180 °C und Probe 3 ist das Endprodukt. Damit liegt η_0 von Probe 3 etwa um den Faktor 3 niedriger als bei anderen konventionellen UP-Harzen ohne Reaktivverdünner (Vgl. Tab. 5).

Tabelle 18: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(ethylenitaconat).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	PDI	P_n	η_0 [Pa s]	E_A [kJ/mol]
1	207	927	1.430	4,48	1,3	62,0	80,2
2	619	1.749	2.835	2,83	4,0	730	100
3	768	2.422	4.332	3,15	4,9	3.150	109

Eigenschaften der Polyesterharzkomponente

Der Fließversuch von Poly(ethylenitaconat) lieferte bei 20 °C eine Ruhescherviskosität η_0 von 3.150 Pa s.

Abbildung 49 zeigt den Frequenztest von Poly(ethylenitaconat) im LVE-Bereich. Über den Bereich von einer Dekade (1 – 10 rad/s) wird für G' die Steigung 1 und über drei Dekaden (0,1 – 100 rad/s) die eine Steigung von 2 für G'' erreicht. Damit besteht kein Hinweis auf die Vernetzung der linearen Polyesterketten.

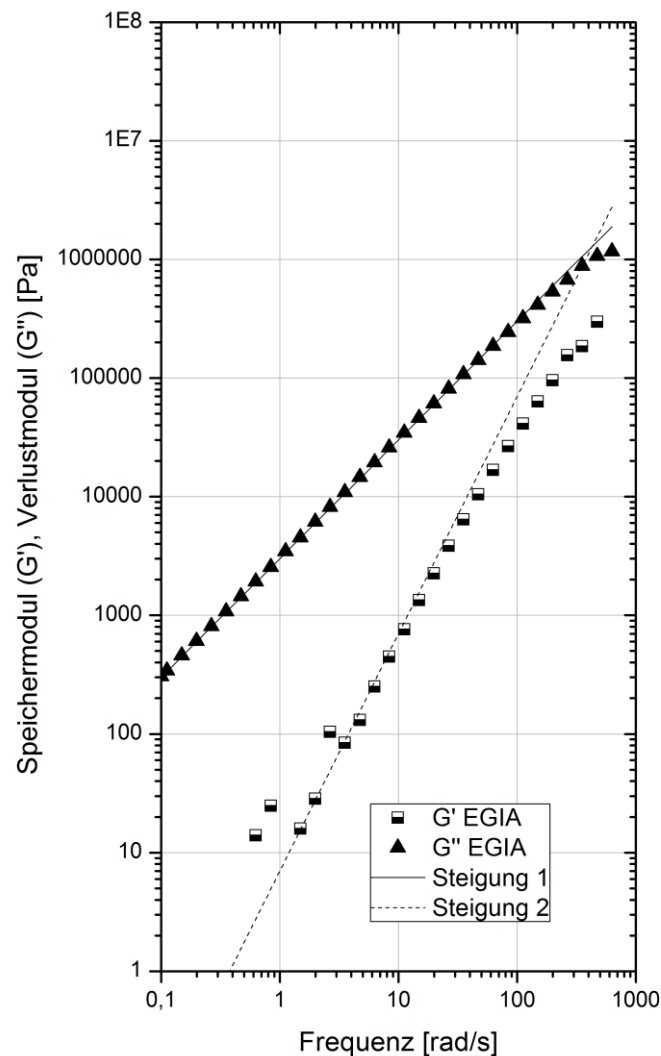


Abbildung 49: Frequenztest von Poly(ethylenitaconat).

Tabelle 19 zeigt die Viskositäten von Poly(ethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 – 90 °C. Auffällig ist der starke Abfall mit zunehmender

Temperatur, der durch die Entschlafung und zunehmende Molekülbewegungen bedingt ist.

Tabelle 19: Viskositäten von Poly(ethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa s]
20	3.150
30	425
50	20,5
70	2,45
90	0,57

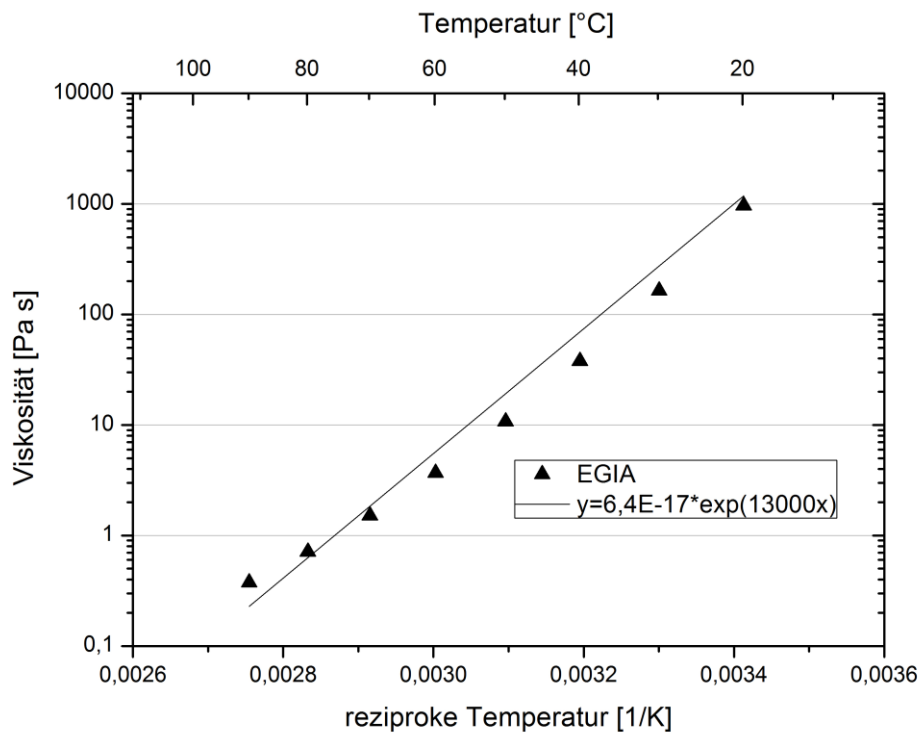


Abbildung 50: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(ethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.

In Abbildung 50 ist die logarithmische Auftragung der Viskosität ($\ln \eta$) über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$) zu sehen. Aus diesem Zusammenhang lässt sich nach Arrhenius (Gleichung 23) die Fließaktivierungsenergie E_A zu 109 kJ/mol

berechnen und liegt damit deutlich höher als andere lineare Polyester (45 – 70 kJ/mol, vgl. Tabelle 5).^[74]

Abbildung 51 zeigt den Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Molmasse M_w von Poly(ethylenitaconat). Ein Fit nach Gleichung 22 ergibt für den Bereich von 300 – 2.500 g/mol eine Steigung von 3,3. Die Abhängigkeit ist damit im Bereich anderer linearer Polymere.^[112,113]

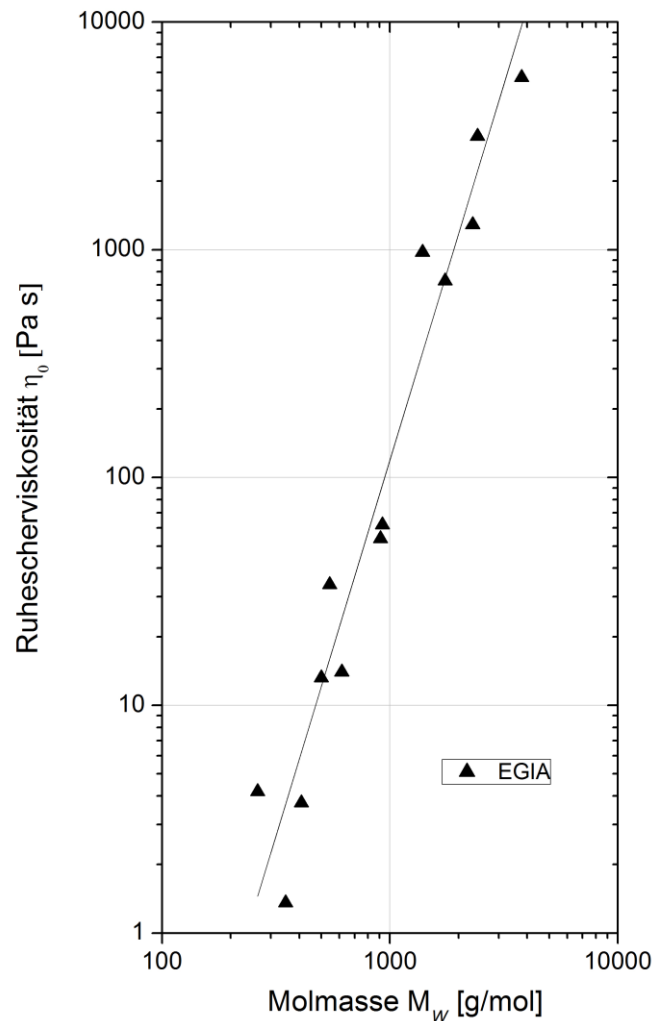


Abbildung 51: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(ethylenitaconat) über die Molmasse.

Abbildung 52 zeigt das FTIR-Diagramm des Poly(ethylenitaconat). Besonders auffällig sind die breiten Banden für die alkohol- und carbonsäuretypischen OH-Valenzschwingungen im Bereich von $3.600 - 2.700 \text{ cm}^{-1}$, die CH-Valenzschwingungen bei 2.960 cm^{-1} , und 2.895 cm^{-1} , die carbonyltypische CO-

Valenzschwingung bei 1.715 cm^{-1} , die CC-Unsättigungs-Valenzschwingungs-Bande bei 1.637 cm^{-1} , die Estertypische COC-Valenzschwingungsbande bei 1.138 cm^{-1} und die olefinische CC-Streckschwingung bei 947 cm^{-1} . Nebenreaktionen, bei denen die CC-Doppelbindung verbraucht wird (Ordelt), sind nicht nachweisbar.

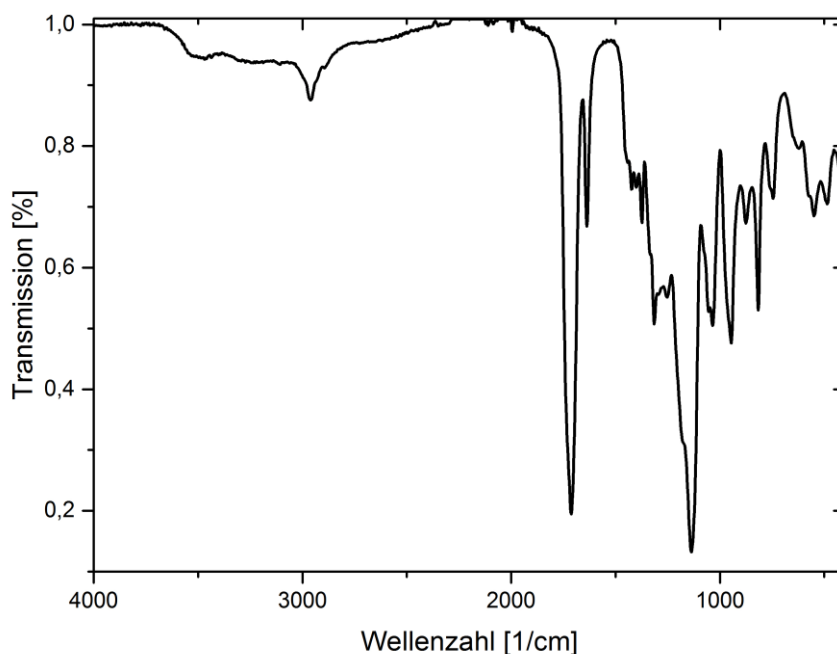


Abbildung 52: FTIR-Spektrum von Poly(ethylenitaconat).

Der synthetisierte Poly(ethylenitaconat) Polyester hat 13 % mehr Hydroxyl- als Carboxylendgruppen (Tabelle 20). Die durch Titration ermittelte Doppelbindungszahl liegt mit 1.372 mg/g im erwarteten Bereich. Die durch Quantifizierung der Endgruppen berechnete Molmasse M_n deckt sich trotz modellbehafteter Kalibrierung der SEC mit Polystyrolstandards sehr gut mit der per SEC ermittelten Molmasse M_n .

Tabelle 20: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(ethylenitaconat).

Eigenschaft	Wert
OHZ	77,1 [mg/g] / 1,27 [mmol/g]
SZ	68,5 [mg/g] / 1,22 [mmol/g]
DBZ	1.372 [mg/g]
M_n [g/mol] aus SEC	768
M_n [g/mol] Berechnung Endgruppen	771

Härtungskinetik

Ähnlich wie Poly(methylethylenitaconat) härtet Poly(ethylenitaconat) mit 2,0 % MEKP-Härter und 2,0 % Cobalt(II)-2-methylhexanoatbeschleuniger in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) bei 60 °C in unter einer Stunde aus. Nach 46 min ist $\tan \delta = 1$ (Abbildung 53).

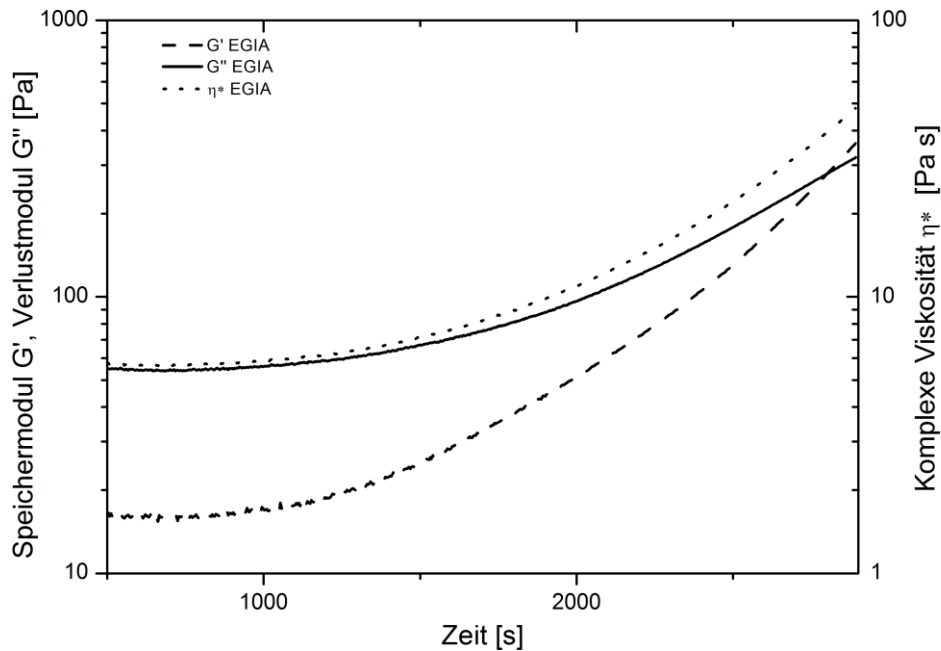


Abbildung 53: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(ethylenitaconat) während der Aushärtung.

Eigenschaften des ausgehärteten Duromers

Der Kontaktwinkel wurde für das ausgehärtete Poly(ethylenitaconat) nicht gemessen. Mit der DMA wird die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Abbildung 54 zeigt die 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung des Poly(ethylenitaconat)s. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) hat bei der Aufheizung ein Maximum bei 109 °C, bei der Abkühlung liegt das Maximum bei 98 °C. Die Unterschiede bei Aufheizung und Abkühlung sind auf Trägheitseffekte bei der Temperatureinstellung zurück zu führen. Als T_g wird der Wert aus der 2. Aufheizung verwendet.

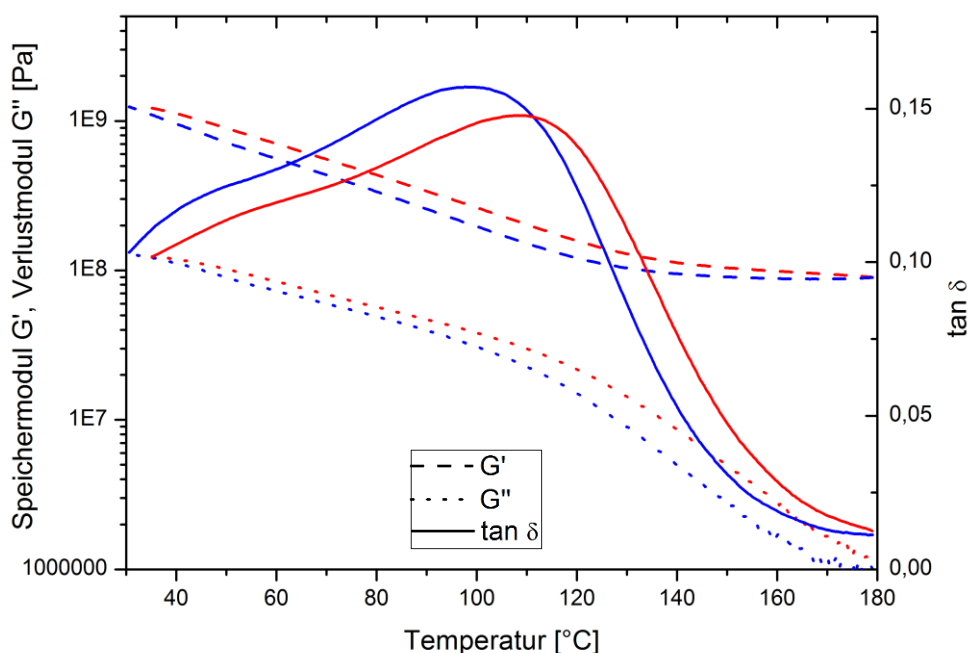


Abbildung 54: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(ethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.

Mit einer Materialprüfmaschine werden die Zug- und Biegeeigenschaften von Poly(ethylenitaconat) getestet, über die Tabelle 21 einen Überblick gibt. Die Zugeigenschaften sind schwach, da die Ethylenglycoleinheiten sterisch ungehindert sind und das Harz somit relativ flexibel wird. Die Zugfestigkeit liegt im Bereich der Chlorendic-Harze. Die Biegeeigenschaften liegen im Bereich von Allzweckharzen auf Orthophthalbasis (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 21: Mechanische Eigenschaften von Poly(ethylenitaconat).

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Poly(ethylenitaconat)	27 ± 2	3,0 ± 0,5	86 ± 9	4.800 ± 1.000	1,9 ± 0,3

4.2.6 Poly(propylenitaconat)

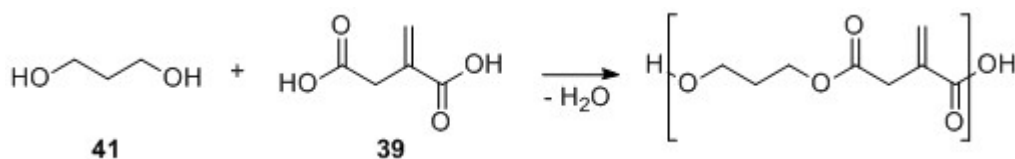


Abbildung 55: Synthese von Poly(propylenitaconat)

In Abbildung 55 ist die Reaktionsgleichung der Synthese aus Itaconsäure mit 1,3-Propandiol zu Poly(propylenitaconat) (1,3PDIA) dargestellt. Tabelle 22 zeigt den Reaktionsverlauf der Polykondensation zu Poly(propylenitaconat). Die mittleren Molmassen steigen analog zum Polymerisationsgrad P_n kontinuierlich an. Die Viskosität η_0 steigt kontinuierlich auf 450 Pa s. Damit liegt η_0 von Probe 4 etwa um den Faktor 20 niedriger als bei anderen konventionellen UP-Harzen ohne Reaktivverdünner (Vgl. Tab. 5).

Tabelle 22: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(propylenitaconat).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	PDI	P_n	η_0 [Pa s]	E_A [kJ/mol]
1	591	1.280	1.892	2,17	3,5	48,6	72,6
2	757	1.604	2.471	2,12	4,4	89,0	75,4
3	989	2.214	3.780	2,34	5,8	192	82,3
4	1.118	3.028	5.532	2,71	6,6	450	85,6

Eigenschaften der Polyesterharzkomponente

Der Fließversuch von Poly(propylenitaconat) lieferte bei 20 °C eine Ruhescherviskosität η_0 von 450 Pa s.

Abbildung 56 zeigt den Frequenztest von Poly(propylenitaconat) im LVE-Bereich. Über den Bereich von drei Dekaden (0,1 – 100 rad/s) wird für G' die Steigung 1 und über drei Dekaden (0,1 – 100 rad/s) die Steigung 2 für G'' erreicht und damit kein Hinweis auf Vernetzung der linearen Polyesterketten gegeben. Bei kleinen Frequenzen wird das Rauschen des Speichermoduls aufgrund des geringen Auflösungsvermögens des Rheometers bei diesen geringen Werten immer stärker.

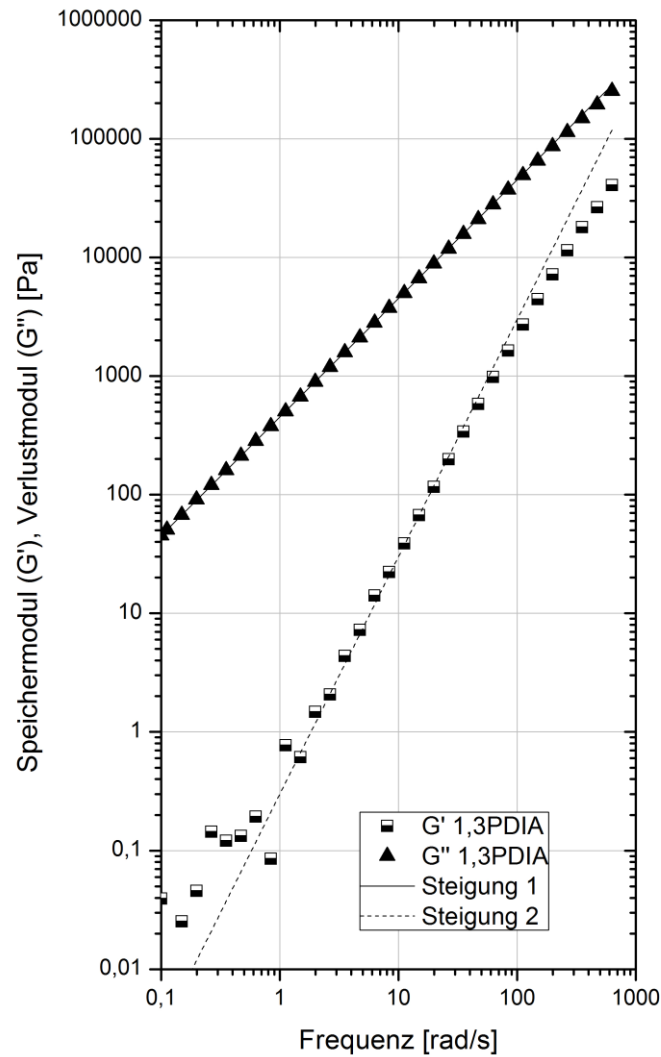


Abbildung 56: Frequenztest von Poly(propylenitaconat).

Tabelle 23 zeigt die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 – 90 °C. Auffällig ist der starke Abfall mit zunehmender Temperatur. Dieser ist durch die Entschlaufung der Polymerketten und zunehmende Molekülbewegungen zu erklären. Abbildung 57 zeigt die logarithmische Auftragung der Viskosität ($\ln \eta$) über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$). Aus diesem Zusammenhang lässt sich nach Arrhenius (Gleichung 23) die Fließaktivierungsenergie E_A zu 86 kJ/mol berechnen und liegt damit etwas höher als andere lineare Polyester (45 – 70 kJ/mol, vgl. Tabelle 5).^[74]

Tabelle 23: Viskositäten von Poly(propylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa s]
20	450
30	102
50	9,81
70	1,82
90	0,52

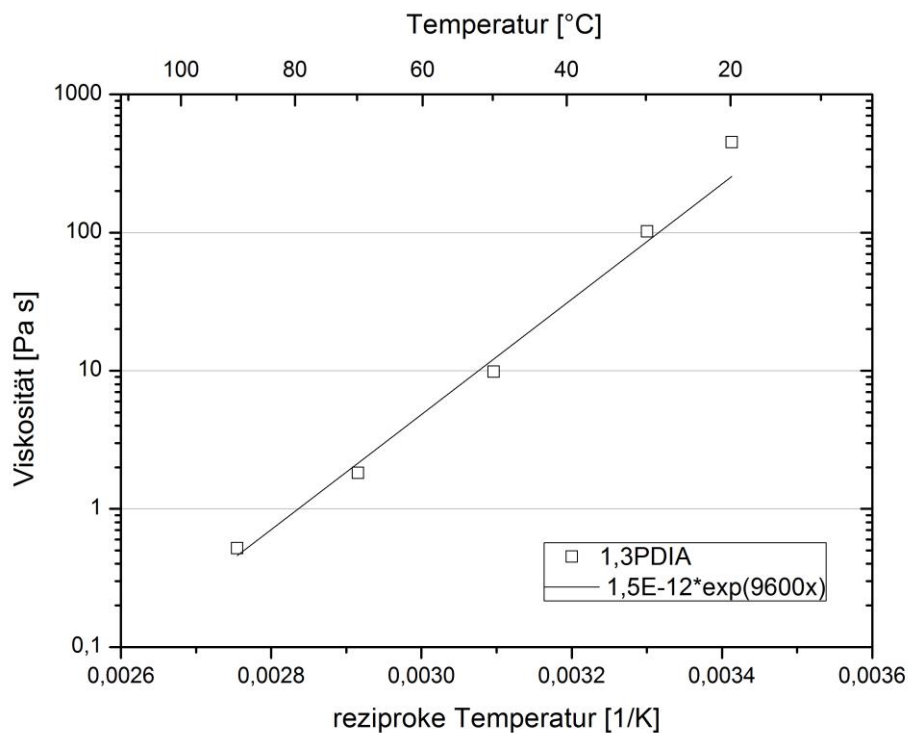


Abbildung 57: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(propylenitaconat) über die reziproke Temperatur.

Einen Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Molmasse M_w von Poly(propylenitaconat) stellt Abbildung 58 anschaulich dar. Ein Fit nach Gleichung 22 ergibt für den Bereich von 200 – 500 eine Steigung von 1,0 und für den Bereich von

1.000 – 3.000 g/mol eine Steigung von 3,0. Die Abhängigkeit ist damit im Bereich anderer linearer Polymere.

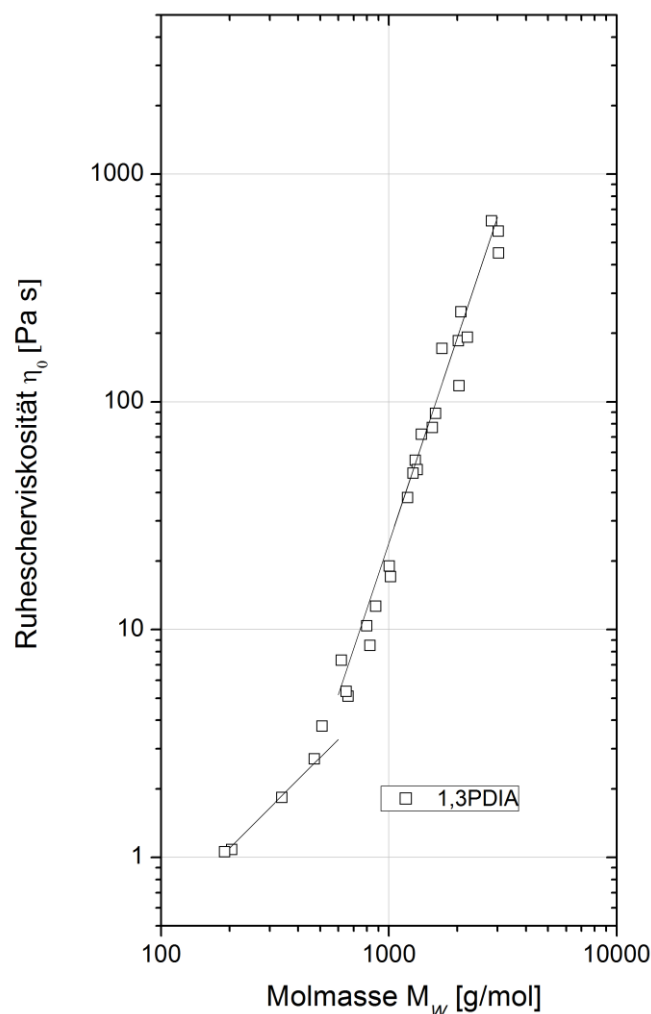


Abbildung 58: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(propylenitaconat) über die Molmasse.

Abbildung 59 zeigt das FTIR-Diagramm des Poly(propylenitaconat)s. Besonders auffällig sind die breiten Banden für die alkohol- und carbonsäuretypischen OH-Valenzschwingungen im Bereich von $3.600 - 2.700 \text{ cm}^{-1}$, die CH-Valenzschwingungen bei 2.970 cm^{-1} , die carbonyltypische CO-Valenzschwingung bei 1.714 cm^{-1} , die CC-Unsättigungs-Valenzschwingungs-Bande bei 1.639 cm^{-1} , die Ester-typische COC-Valenzschwingungsbande bei 1.142 cm^{-1} und die olefinische CC-Streckschwingung bei 953 cm^{-1} . Nebenreaktionen, bei denen die CC-Doppelbindung verbraucht wird (Ordelt), sind nicht nachweisbar.

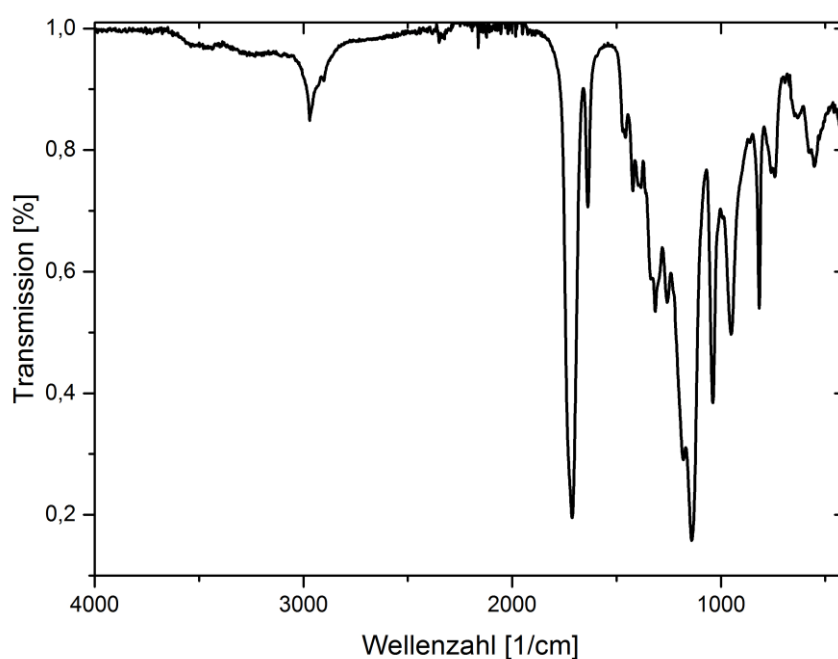


Abbildung 59: FTIR-Spektrum von Poly(propylenitaconat).

Das synthetisierte Poly(propylenitaconat) hat 89 % mehr Carboxyl- als Hydroxylendgruppen (Tabelle 24). Die durch Titration ermittelte Doppelbindungsanzahl liegt mit 1.312 mg/g im erwarteten Bereich. Die durch Quantifizierung der Endgruppen berechnete Molmasse M_n ist um 12 % geringer als die per SEC ermittelte Molmasse M_n .

Tabelle 24: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungsanzahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n , Kontaktwinkel und Schrumpf von Poly(propylenitaconat).

Eigenschaft	Wert
OHZ	39,0 [mg/g] / 0,70 [mmol/g]
SZ	73,6 [mg/g] / 1,31 [mmol/g]
DBZ	1.312 [mg/g]
M_n [g/mol] aus SEC	1.118
M_n [g/mol] Berechnung Endgruppen	997
Kontaktwinkel [°]	43 ± 2
Schrumpf [%]	7,1

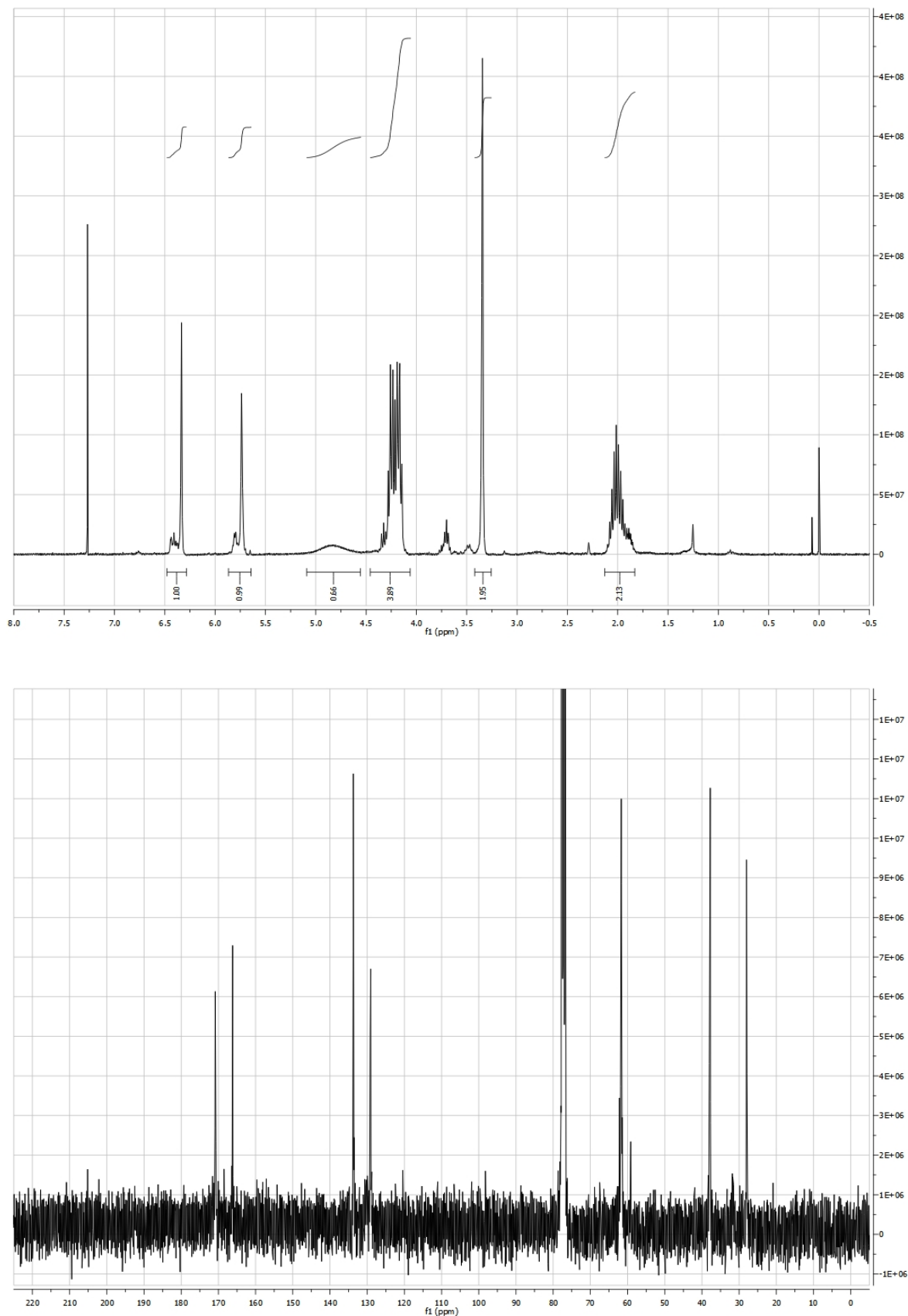


Abbildung 60: ^1H -NMR (oben) und ^{13}C -NMR (unten) von Poly(propylenitaconat).

Abbildung 60 zeigt das ^1H - und das ^{13}C -NMR von Poly(propylenitaconat). Alle Protonen-Signale können Protonen zugeordnet werden. Ausnahme bildet hier das breite Singulett bei 4,8 ppm, das die OH-Endgruppe zeigen dürfte, aber mit 0,66 ein zu großes Integral besitzt. Das Proton der Carboxylendgruppe ist austauschbar und taucht daher nicht im ^1H -NMR auf. Die Integrale der Methylengruppe im Itaconat-Abschnitt (5,74 und 6,33 ppm) sind vergleichbar groß wie die Integrale der Methylengruppen im Propylen-Abschnitt (1,95 – 2,08 und 4,14 – 4,28 ppm). Hier gibt es keinen Hinweis auf eine Doppelbindung-verbrauchende Nebenreaktion wie die Ordelt Reaktion. Im ^{13}C -NMR können alle Signale Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung ist in Kap. 4.3.9 zu finden.

Härtungskinetik

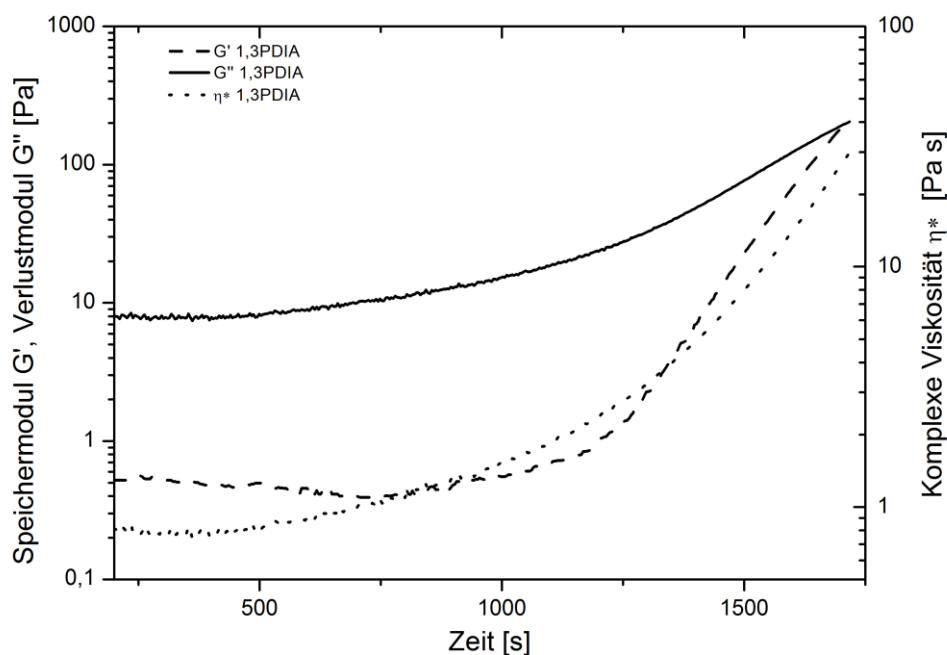


Abbildung 61: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(propylenitaconat) während der Aushärtung.

Bei der Härtung von Poly(propylenitaconat) mit 2,0 % MEKP-Härter und 2,0 % Cobalt(II)-2-methylhexanoatbeschleuniger in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) bei 60 °C wird $\tan \delta = 1$ nach 31 min gemessen (Abbildung 61). Bei 20 °C gilt das erst nach 14 h und 40 min.

Eigenschaften des ausgehärteten Duromers

Der Kontaktwinkel des ausgehärteten Poly(propylenitaconat)s ist aufgrund der hohen Anzahl an Carboxylfunktionen mit $43 \pm 2^\circ$ relativ klein (Tabelle 24), nicht nur im Vergleich anderer unbehandelter Kunststoffe wie PBT und PMMA, sondern auch im Vergleich zu den UP-Harzen aus den vorangehenden Kapiteln. Der Schrumpf bei der Aushärtung liegt in erster Näherung bei 7,1 % und damit etwas höher als für unverdünnte UP-Harze zu erwarten gewesen wäre (Vgl. Kap. 1.3).

Mit der DMA wird die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Abbildung 62 zeigt die 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung des Poly(propylenitaconat)s. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) hat bei der Aufheizung ein Maximum bei 100°C , bei der Abkühlung liegt das Maximum bei 93°C . Die Unterschiede bei Aufheizung und Abkühlung sind auf Trägheitseffekte bei der Temperatureinstellung zurück zu führen. Als T_g wird der Wert aus der 2. Aufheizung verwendet.

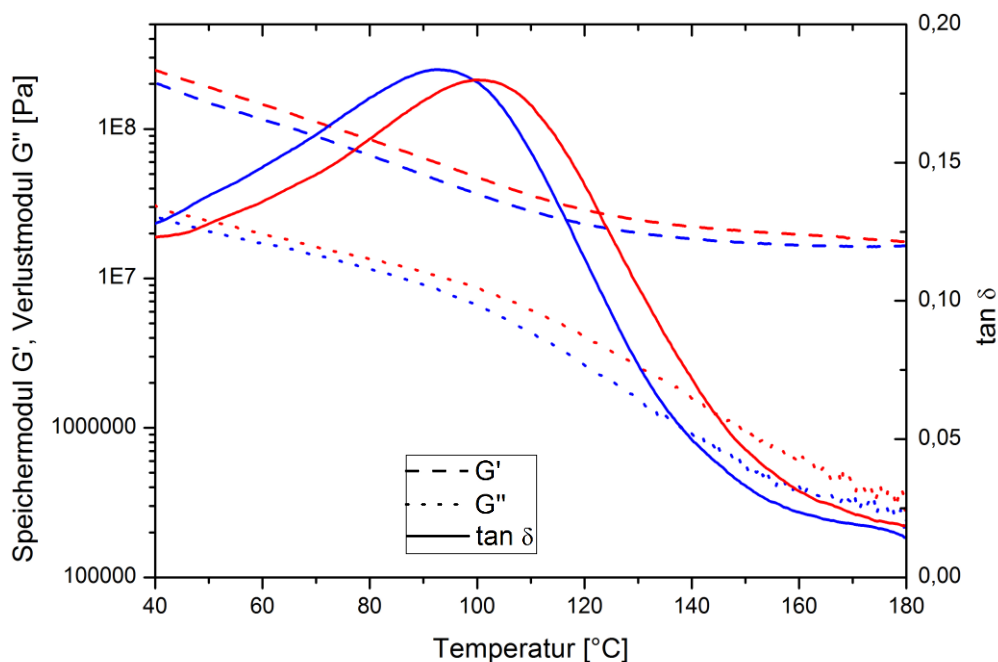


Abbildung 62: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(propylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.

Mit der Materialprüfmaschine werden die Zug- und Biegeeigenschaften von Poly(propylenitaconat) getestet (Tabelle 25). Die Zugwerte sind niedrig, da das Harz aufgrund der sterisch ungehinderten Propyleneinheiten relativ flexibel ist. Die Zugfestig-

keit liegt im Bereich von Chlorendic-Harzen. Die Biegeeigenschaften liegen im Bereich von Allzweckharzen (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 25: Mechanische Eigenschaften von Poly(propylenitaconat).

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Poly(propylenitaconat)	23 ± 1	2,9 ± 0,1	98 ± 6	9.700 ± 400	1,1 ± 0,1

4.2.7 Poly(butyleneitaconat)

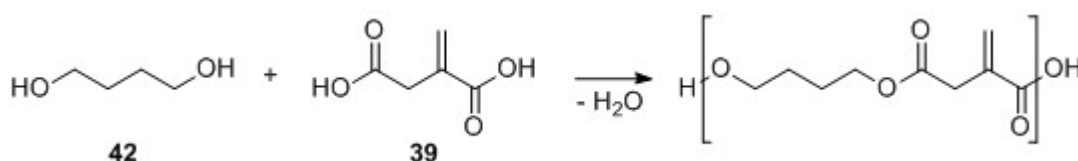


Abbildung 63: Synthese von Poly(butyleneitaconat).

Abbildung 63 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese von Poly(butyleneitaconat) (1,4BDIA). In Tabelle 26 ist der Reaktionsverlauf der Polykondensation von Itaconsäure mit 1,4-Butandiol zu Poly(butyleneitaconat) zu sehen. Die mittleren Molmassen steigen analog zum Polymerisationsgrad P_n kontinuierlich an. Auch der Polydispersitätsindex PDI steigt kontinuierlich auf 2,7 und liegt damit etwas höher als der für Polykondensationen übliche Wert von zwei.^[74] Die Viskosität η_0 steigt kontinuierlich auf 236 Pa s. Damit liegt η_0 von Probe 6 etwa um den Faktor 40 niedriger als bei anderen konventionellen UP-Harzen ohne Reaktivverdünner (Vgl. Tab. 5).

Tabelle 26: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(butyleneitaconat).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	PDI	P_n	η_0 [Pa s]	E_A [kJ/mol]
1	476	1.045	1.470	2,2	2,6	8,10	58,5
2	606	1.339	1.976	2,21	3,3	12,9	61,3
3	822	1.953	3.185	2,38	4,5	36,7	67,3
4	994	2.392	4.049	2,41	5,4	70,6	71,0
5	1.233	3.180	5.721	2,58	6,7	n.b.	n.b.
6	1.466	3.958	7.165	2,7	8,0	236	75,6

Eigenschaften der Polyesterharzkomponente

Der Fließversuch von Poly(butylentitaconat) lieferte bei 20 °C eine Ruhescherviskosität η_0 von 236 Pa s.

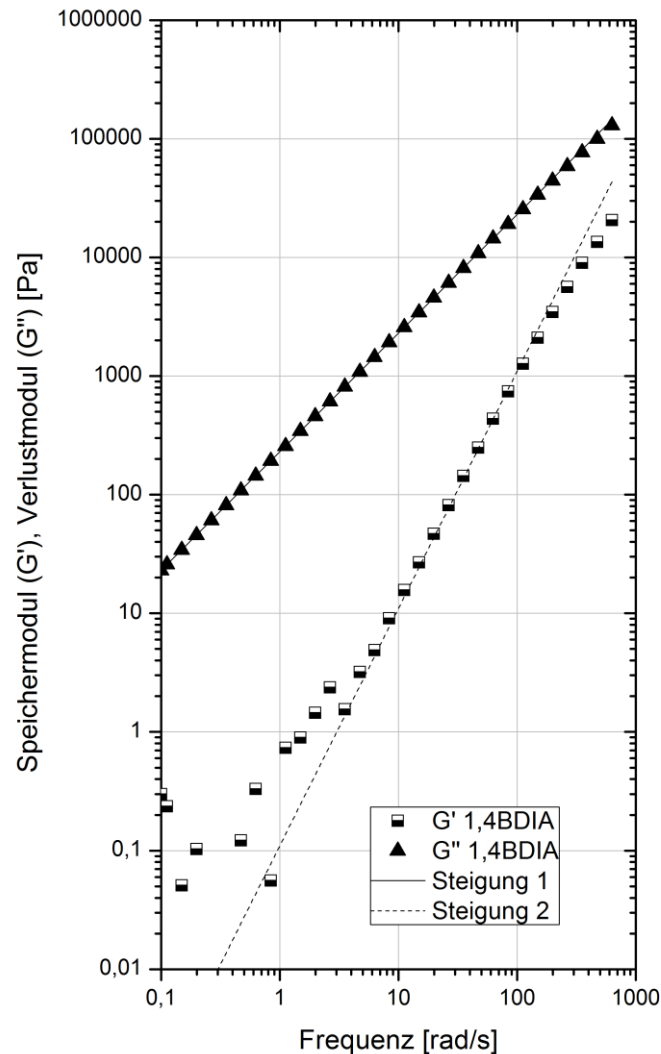


Abbildung 64: Frequenztest von Poly(butylentitaconat).

Abbildung 64 zeigt den Frequenztest von Poly(butylentitaconat) im LVE-Bereich. Über den Bereich von eine Dekade (10 – 100 rad/s) wird für G' die Steigung 1 und über drei Dekaden (0,1 – 100 rad/s) eine Steigung von 2 für G'' erreicht und damit kein Hinweis auf Vernetzung der linearen Polyesterketten gegeben. Bei kleinen Frequenzen ist die Auflösung des Speichermoduls aufgrund der geringen auftretenden Kräfte uneindeutig.

Tabelle 27: Viskositäten von Poly(butylentaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa s]
20	236
30	62
50	8,11
70	1,79
90	0,6

Tabelle 27 zeigt die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 – 90 °C. Auffällig ist der starke Abfall mit zunehmender Temperatur, bedingt durch die Entschlangung und zunehmende Molekülbewegungen.

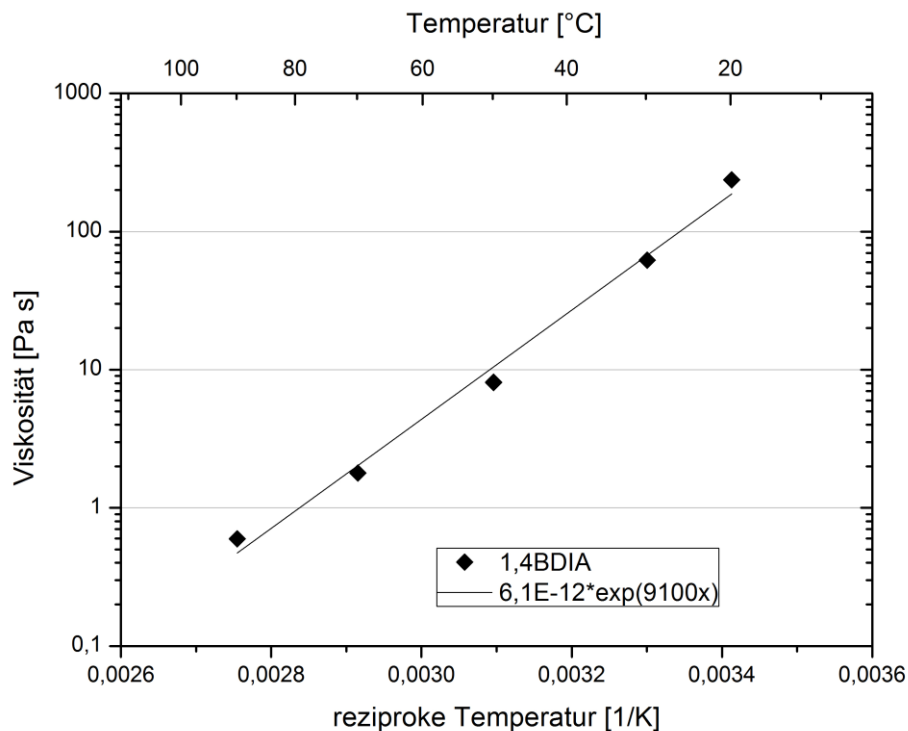


Abbildung 65: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(butylentaconat) über die reziproke Temperatur.

Die logarithmische Auftragung der Viskosität ($\ln \eta$) über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$) ist in Abbildung 65 dargestellt. Aus diesem Zusammenhang lässt sich nach Arrhenius (Gleichung 23) die Fließaktivierungsenergie E_A zu 76 kJ/mol

berechnen und liegt damit im Bereich anderer linearer Polyester (45 – 70 kJ/mol, vgl. Tabelle 5).^[74]

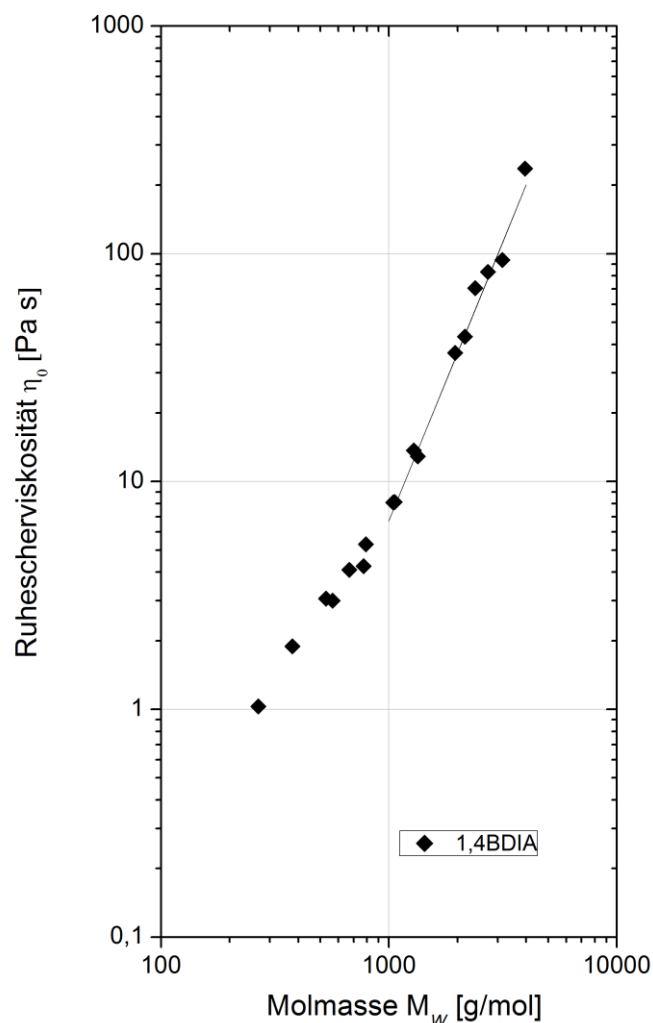


Abbildung 66: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(butylentaconat) über die Molmasse.

Abbildung 66 zeigt den Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Molmasse M_w von Poly(butylentaconat). Ein Fit nach Gleichung 22 ergibt für den Bereich von 1.000 – 3.000 g/mol eine Steigung von 2,5. Die Abhängigkeit ist damit etwas geringer als die anderer linearer Polymere.

Das FTIR-Diagramm des Poly(butylentaconat) zeigt die breiten Banden für die alkohol- und carbonsäuretypischen OH-Valenzschwingungen im Bereich von 3.600 – 2.800 cm^{-1} (Abbildung 67). Die CH-Valenzschwingungen bei 2.962 cm^{-1} , die carbonyltypische CO-Valenzschwingung bei 1.713 cm^{-1} , die CC-Unsättigungs-

Valenzschwingungs-Bande bei 1.639 cm^{-1} , die Estertypische COC-Valenzschwingungsbande bei 1.144 cm^{-1} und die olefinische CC-Streckschwingung bei 956 cm^{-1} sind weitere Anhaltspunkte der erfolgreich abgelaufenen Polykondensation.

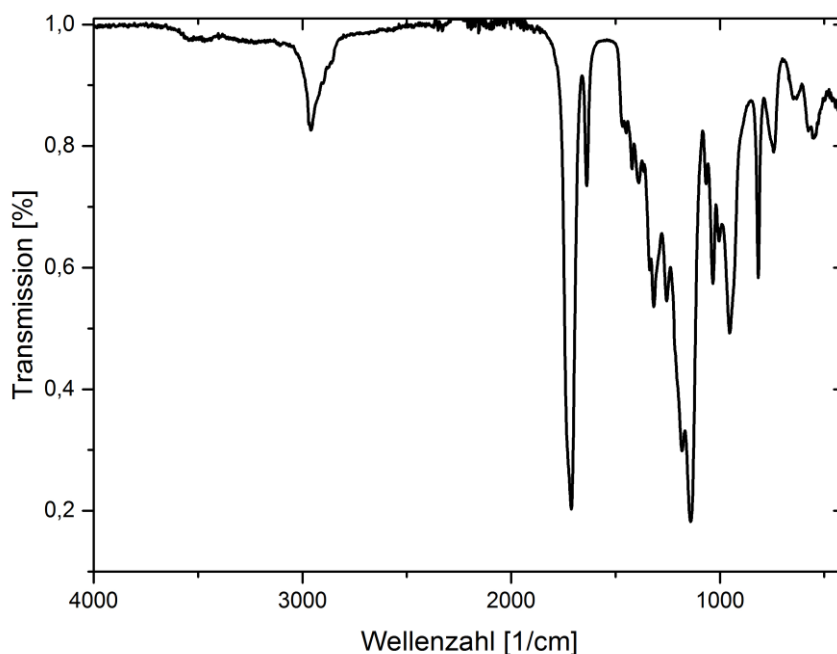


Abbildung 67: FTIR-Spektrum von Poly(butylentaconat).

Der synthetisierte Polyester Poly(butylentaconat) besitzt 27 % mehr Carboxyl- als Hydroxylendgruppen (Tabelle 28). Die durch quantitative Titration ermittelte Doppelbindungszahl liegt mit 1403 mg/g im erwarteten Bereich.

Tabelle 28: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(butylentaconat).

Eigenschaft	Wert
OHZ	40,3 [mg/g] / 0,72 [mmol/g]
SZ	51,3 [mg/g] / 0,93 [mmol/g]
DBZ	1.403 [mg/g]
M_n [g/mol] aus SEC	1.466
M_n [g/mol] Berechnung Endgruppen	1.225
Kontaktwinkel [°]	56 ± 5

Die durch Quantifizierung der Endgruppen berechnete Molmasse M_n ist um 20 % geringer als die per SEC ermittelte Molmasse M_n . Grund hierfür ist, dass die Molmassenbestimmung per SEC keine Absolutmethode ist, da die Kalibrierung mit Polystyrolstandards erfolgte, deren hydrodynamischer Radius von dem der UP-Harze abweicht und daher modellbehaftet ist.

Härtungskinetik

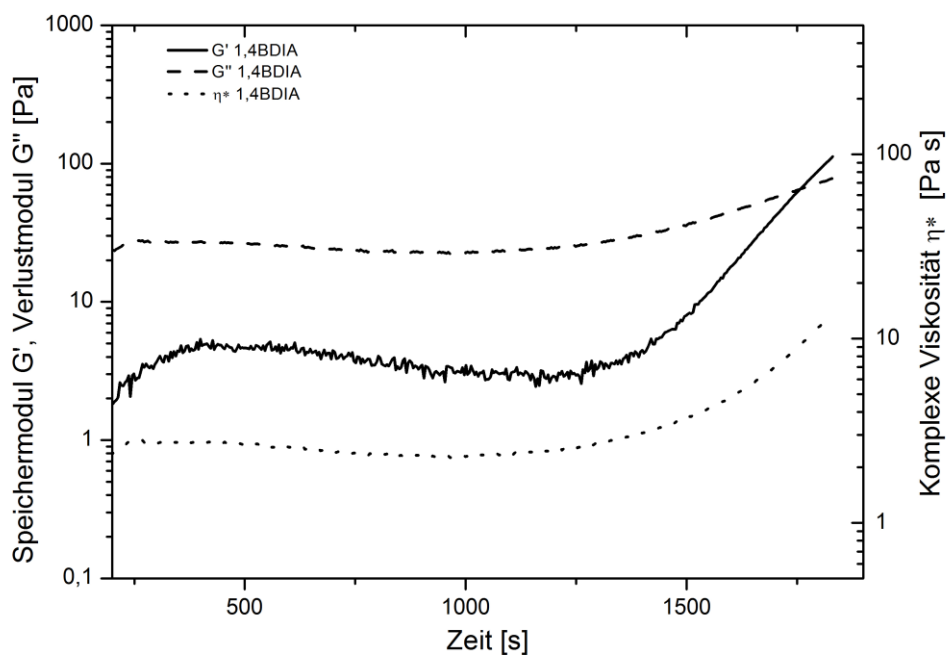


Abbildung 68: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(butylentaconat) während der Aushärtung.

Ähnlich wie Poly(propylenitaconat) härtet Poly(butylentaconat) mit 2,0 % MEKP-Härter und 2,0 % Cobalt(II)-2-methylhexanoatbeschleuniger in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt bei 60 °C in etwa einer halben Stunde aus. Nach 29 min ist $\tan \delta = 1$ (Abbildung 68).

Eigenschaften des ausgehärteten Duromers

Der Kontaktwinkel des ausgehärteten Poly(butylentaconat)s ist mit $56 \pm 5^\circ$ deutlich geringer als der anderer Kunststoffe wie PBT und PMMA, aber höher als der der UP-Harzkomponenten aus den vorangehenden Kapiteln.

Mit der DMA wird die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt. Abbildung 69 zeigt die 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung des Poly(butylentaconat)s. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) hat bei der Aufheizung ein Maximum bei 71°C , bei der Abkühlung liegt das Maximum bei 64°C . Die Unterschiede bei Aufheizung und Abkühlung sind auf Trägheitseffekte bei der Temperatureinstellung zurück zu führen. Als T_g wird der Wert aus der 2. Aufheizung verwendet.

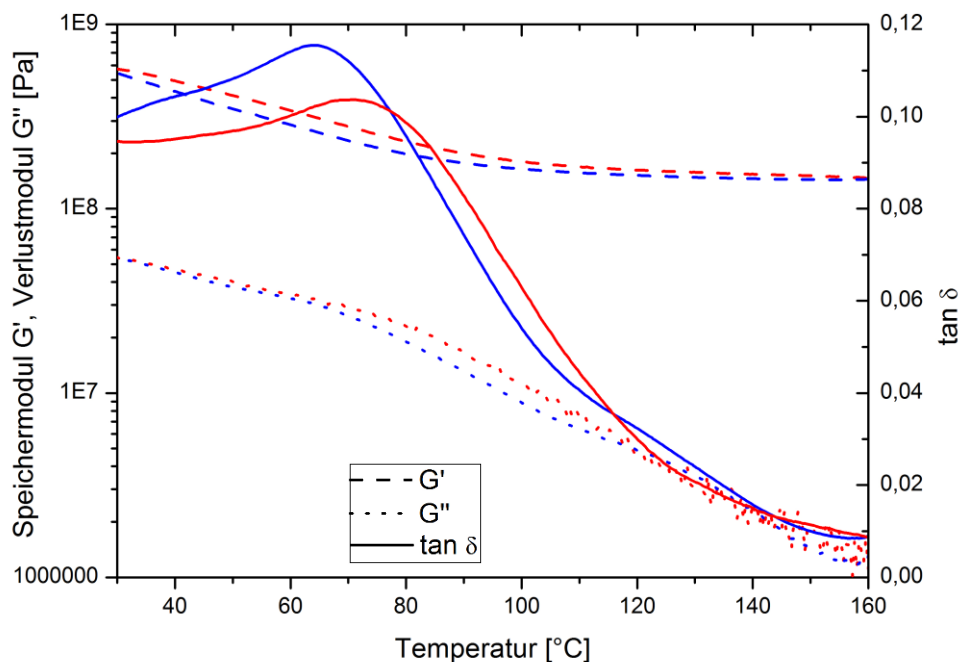


Abbildung 69: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(butylentaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.

Mit einer Materialprüfmaschine werden die Zug- und Biegeeigenschaften von Poly(butylentaconat) getestet, über die Tabelle 29 einen Überblick gibt. Die Zugeigenschaften sind etwas schwächer als die von Chlorendic-Harzen (Vgl. Tabelle 4). Die Biegeeigenschaften liegen im Bereich von Allzweckharzen auf Orthophthalbasis.

Tabelle 29: Mechanische Eigenschaften von Poly(butylenitaconat).

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Poly(butylenitaconat)	16 ± 3	3,1 ± 0,1	85 ± 16	4.600 ± 400	2,0 ± 0,6

4.3 Vergleich der UP-Harzkomponenten auf Basis von Itaconsäure

Es wurden UP-Harzkomponenten aus Itaconsäure und jeweils einem der folgenden Diöle synthetisiert, vernetzt und charakterisiert: 2,3-Butandiol, 1,2-Propandiol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol. Die Diöle variieren in der Anzahl der Methyl- und der Methylengruppen.

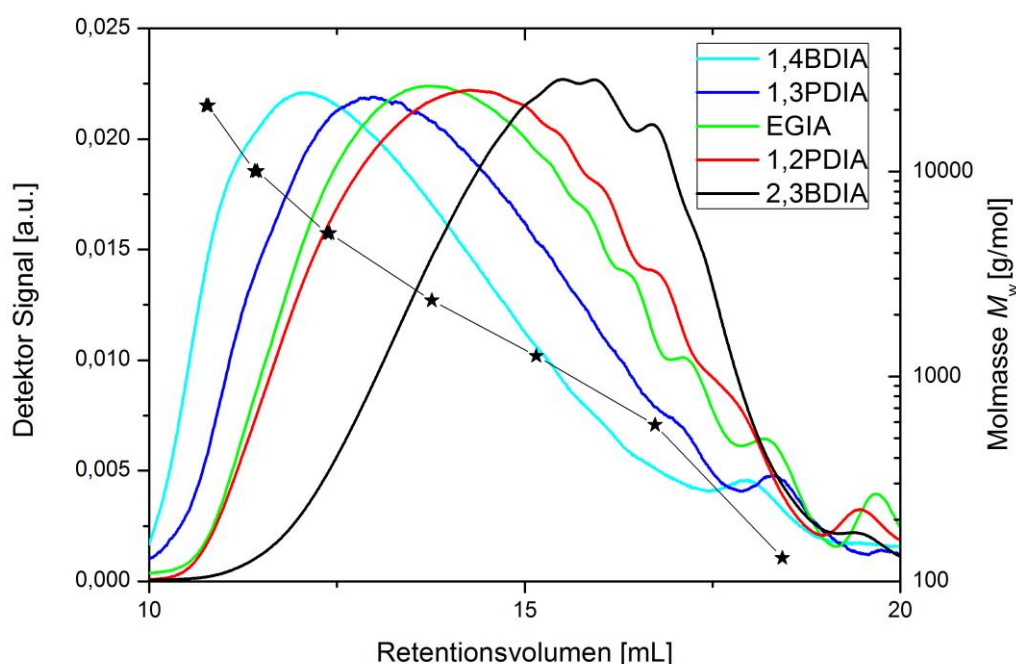


Abbildung 70: Vergleich der SEC-Diagramme der UP-Harzkomponenten auf Itaconsäurebasis mit Kalibriermessungen.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen verläuft die Veresterung mit den einzelnen Diölen unterschiedlich schnell. Von kleinen zu großen Polymerisationsgraden P_n lautet die Reihenfolge: 2,3-Butandiol > 1,2-Propandiol > Ethylenglycol > 1,3-Propandiol > 1,4-Butandiol. Abbildung 70 zeigt die SEC Graphen der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten und die Kalibrierfunktion (Sterne) und

Tabelle 30 die Molmassenverteilung M_w und den P_n . Die einzige Ausnahme bezüglich P_n zeigt hier die UP-Harzkomponente aus Itaconsäure und Ethylenglycol mit einem kleineren P_n als Poly(methylethylenitaconat). Dies ist durch eine geringere Starttemperatur bei der Polykondensation (170 statt 180 °C) bedingt, da der niedrige Siedepunkt von Ethylenglycol (197 °C) keine höhere Starttemperatur zulässt. Um die UP-Harzkomponenten bzw. den Einfluss des Diols auf die Eigenschaften zu vergleichen, sind Polymere mit möglichst ähnlichem P_n zu betrachten. Die synthetisierten Polyester haben einen P_n von $5,3 \pm 1,3$ und sind damit gut vergleichbar. Lediglich Poly(butylenitaconat) hat mit 8,0 einen höheren P_n .

Tabelle 30: Vergleich von Molmassenverteilung M_w , Polydispersität PDI und Polymerisationsgrad P_n der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

UP-Harz	M_w [g/mol]	PDI	P_n
2,3BDIA	1.535	2,08	4,0
1,2PDIA	2.312	2,59	5,2
EGIA	2.422	3,15	4,9
1,3PDIA	3.028	2,71	6,6
1,4BDIA	3.958	2,7	8,0

An dieser Stelle soll kurz auf die Reaktivität der beiden COOH-Funktionen der Itaconsäure eingegangen werden. Die CC-Doppelbindung in α -Position zu einer der beiden Säurefunktionen (**39**, s. Abb. 4, Kap. 1.3) schirmt diese sterisch ab, so dass deren Reaktivität sinkt und eigentlich eine Polykondensation nach dem AA-BB' System vorliegt. Dadurch, dass nicht beide Säuregruppen die gleiche Reaktivität haben, ergeben sich die in Tabelle 30 dargestellten höheren PDI-Werte als die sonst für Polykondensationen typischen Werte um zwei herum^[74].

Ein klarer Trend lässt sich in der Reihe der Dirole in Bezug auf die Ruhescherviskosität η_0 bezogen auf die UP-Harzkomponenten gleicher Molmassen erkennen. In Abbildung 71 ist z.B. für $M_w = 1.000$ g/mol gut zu sehen: Poly(butylenitaconat) hat bei $M_w = 1.000$ g/mol eine Ruhescherviskosität η_0 von etwa 7 Pa s, Poly(propylenitaconat) etwa 15 Pa s, Poly(ethylenitaconat) etwa 130 Pa s,

Poly(methylethylenitaconat) etwa 2.000 Pa s und Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) etwa 10.000 Pa s.

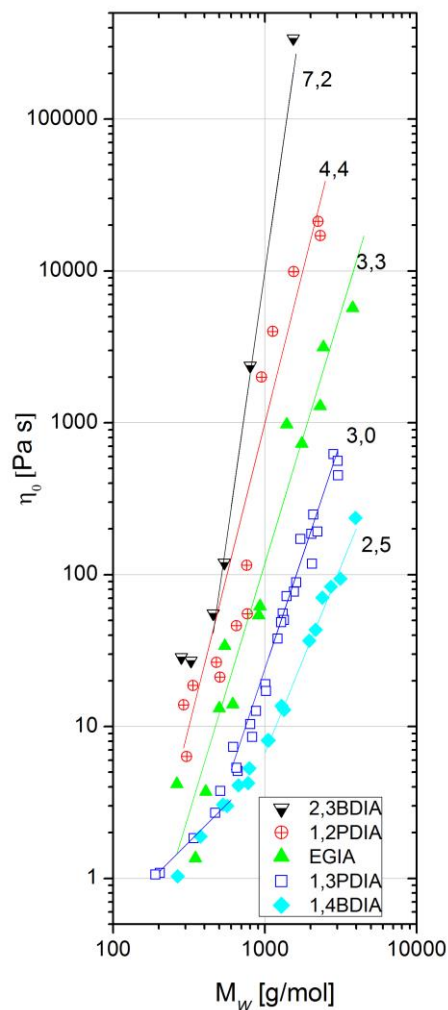


Abbildung 71: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Molmasse.

Abbildung 71 zeigt außerdem die Beziehung zwischen η_0 und M_w . Hierbei fällt auf, dass bei doppelt-logarithmischer Auftragung nicht wie bei anderen Polymeren üblich ausschließlich Kurvensteigungen von 3 – 3,5 erreicht werden, die typisch für lineare, verknäuelte Polymere sind,^[112,113] sondern sich der Bereich der Steigungen je nach eingesetztem Diol von 2,5 (1,4BD) – 7,2 (2,3BD) erstreckt.

Für einige Beispielharzkomponenten unterschiedlicher Molmassen zeigt die Abbildung 72 die Viskosität η über die Scherrate in doppeltlogarithmischer Auftragung. Es wird deutlich, dass η über einen weiten Scherratenbereich konstant

bleibt. Das bedeutet, dass alle synthetisierten UP-Harzkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen Newtonische Fluide sind. Daher ist für die Berechnung der Fließaktivierungsenergien im Bereich bis 100 s^{-1} , der für Anwendungen wie die Lagerung (0 s^{-1}), das Ablufen von senkrechten Flächen ($\ll 1 \text{ s}^{-1}$) und teilweise den Pinsel- und Rollauftrag ($> 50 \text{ s}^{-1}$) relevant ist, die Arrhenius Gleichung (Gleichung 23) ausreichend genau.

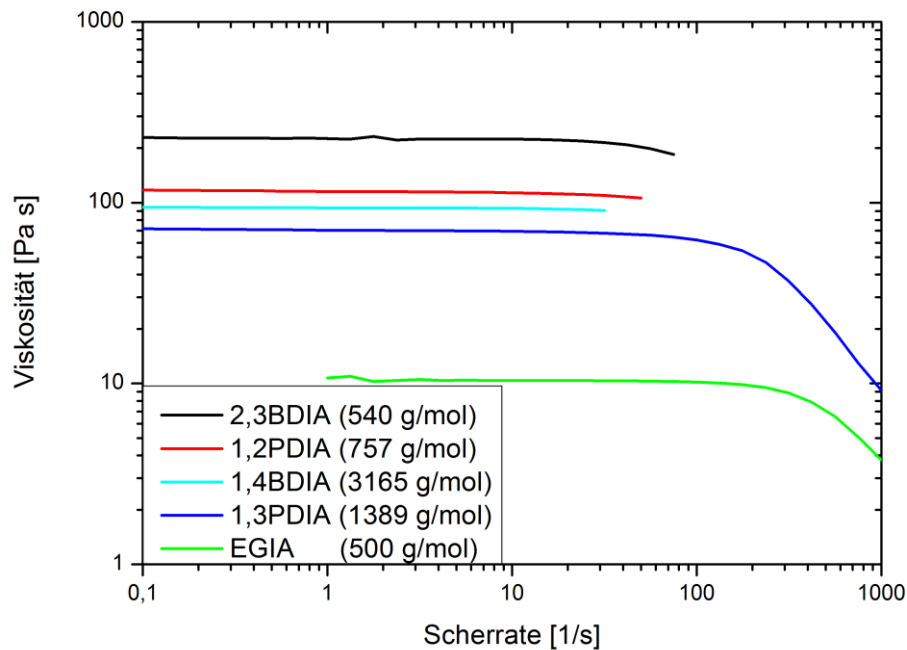


Abbildung 72: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate der UP-Harzkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen. Molmassenmittel M_w sind in Klammern hinter der UP-Harzbezeichnung angegeben.

Die Abhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten von der Temperatur im Vergleich zu anderen Polymeren wird in Abbildung 73 gezeigt. Thermoplaste wie Polyethylen (HDPE und LDPE), Polypropylen (PP) und Polyisobutylen (PIB) sind bei Raumtemperatur fest und werden daher bei erhöhten Temperaturen gemessen. Sie zeigen in der Viskosität lineare Abhängigkeiten vom Kehrwert der Temperatur. Die itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten sind bei Raumtemperatur mittel- bis hochviskos und daher auch in diesem Temperaturbereich messbar. Sie zeigen in der Viskosität nahezu lineare Abhängigkeiten vom Kehrwert der Temperatur.

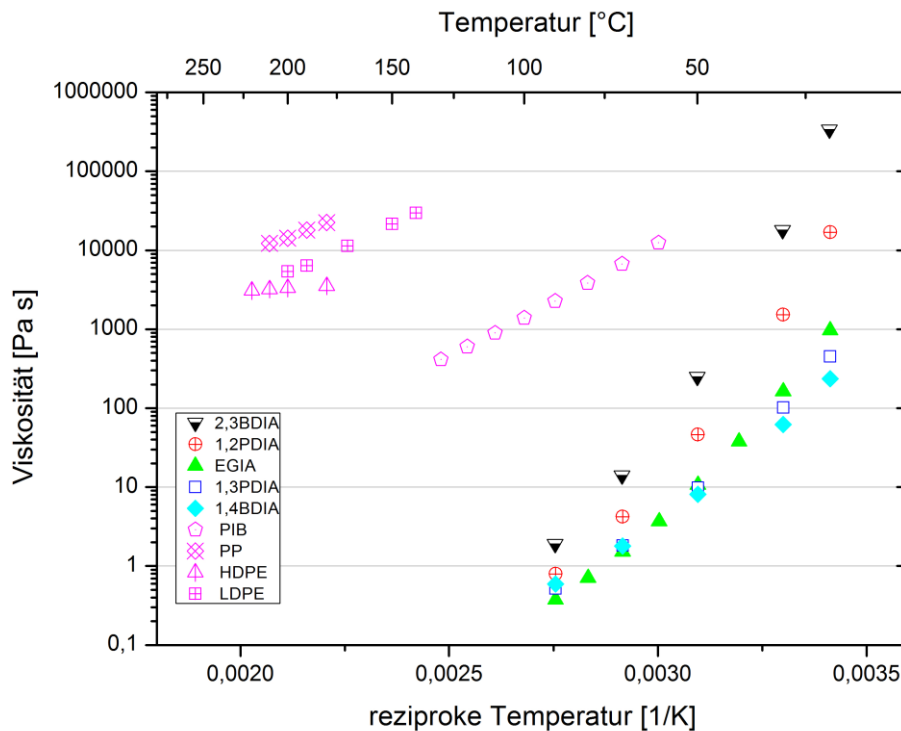


Abbildung 73: Logarithmische Auftragung der Viskosität der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die reziproke Temperatur.

Tabelle 31 zeigt die nach Arrhenius (Gleichung 23) berechneten Fließaktivierungsenergien E_A der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten, die mit Abnahme der Methylengruppen und mit Zunahme der Methylgruppen der Diolkomponente steigen. Andere lineare Polyester (PET, PBT) liegen im Bereich von 45 – 70 kJ/mol (Vgl. Tab. 4).^[74] Auffällig ist jedoch, dass der Topcoat TC1 ($E_A = 55$ kJ/mol) nach Abzug eines Großteils seines Reaktivverdünners eine stark erhöhte Fließaktivierungsenergie von 111 kJ/mol aufweist. Die niedrigen Werte für E_A von linearen Polyestern wie PET und PBT sind in deren Molmasse begründet, die eine bis drei Dekaden höher liegt als die der UP-Harze. Bei den Polyestern spielen die Endgruppen in Bezug auf E_A eine untergeordnete Rolle, dafür spielt die Verschlaufung eine umso größere. Die UP-Harzkomponenten mit ihren deutlich geringeren Molmassen liegen im Grenzbereich der Verschlaufungen (kritische Verschlaufungsmasse M_e) und die Endgruppen, die im Vergleich deutlich häufiger vorhanden sind, erhöhen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken E_A umso deutlicher, je geringer P_n ist. UP-Harze mit hohen Abhängigkeiten der Viskosität von der Temperatur, also mit hohen E_A -Werten, bieten den Vorteil, dass die Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen einen deutlich stärkeren viskositätssenkenden Einfluss

hat und die Harze bei industrieüblichen Temperaturen von 50 – 80 °C aufgrund der dann geringen Viskosität gut gepresst, spritzgegossen oder mit dem Vakuuminjektionsverfahren verarbeitet werden können.

Tabelle 31: Fließaktivierungsenergien und Viskositäten der UP-Harze; *a* = nach WLF; *b* = bei 100s⁻¹; *c* = bei 1s⁻¹.

UP-Harz	Fließaktivierungs- energie E_A [kJ/mol]	η_0 [Pa s] bei 20 °C	η^c [Pa s] bei 70 °C
2,3BDIA	153	340.000	14,1
1,2PDIA	126	17.000	4,21
EGIA	109	3.150	2,43
1,3PDIA	86	450	1,81
1,4BDIA	76	236	1,79
LH7	45 ^a	1,8 ^b	0,95
TC1	55	2,8 ^b	0,15
LH7, styrolvermindert	n.b.	13.000	n.b.
TC1, styrolvermindert	111	11.600	7,88

Tabelle 31 zeigt außerdem die Viskositäten der UP-Harze bei 20 und 70 °C. Auffällig ist, dass die styrolverminderten konventionellen UP-Harze in einem breit verteilten, aber ähnlichen Viskositätsbereich liegen wie die itaconsäurebasierten Harzkomponenten (Vgl. Tab. 5).

Abbildung 74 zeigt die Abhängigkeit der Fließaktivierungsenergie E_A von der Molmasse M_w . Hier fällt auf, dass E_A für die jeweiligen Harzkomponenten mit steigender Molmasse bis zu einem Maximum ansteigt und dann konstant bleibt. Für die UP-Harzkomponenten aus Itaconsäure mit 1,4-Butandiol (ca. 60 kJ/mol ab ca. 2.000 g/mol), mit 1,3-Propandiol (ca. 80 kJ/mol ab ca. 1.500 g/mol), mit Ethylenglycol (ca. 105 kJ/mol ab ca. 2.500 g/mol) und mit 1,2-Propandiol (ca. 125 kJ/mol ab ca.

2.500 g/mol) werden molmassenunabhängige Fließaktivierungsenergien ermittelt. Für die Harzkomponente aus Itaconsäure und 2,3-Butandiol wird die maximale E_A bis zu einer Molmasse von 1.700 g/mol nicht erreicht. Da die Literaturwerte von E_A anderer Polymeren ausschließlich mit sehr großen Molmassen ermittelt wurden gibt es hier keine Vergleichsmöglichkeit.

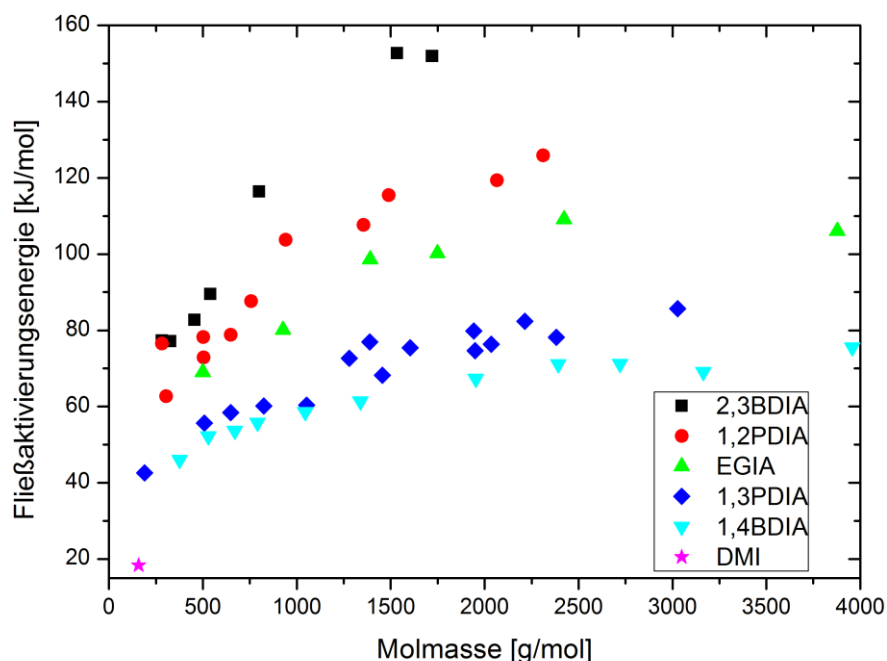


Abbildung 74: Fließaktivierungsenergie E_A der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Molmasse M_w .

Abbildung 75 zeigt die Monomerbestimmung während der Synthesen der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten. Während nicht reagiertes Diol im ausgehärteten UP-Harz einen weichmachenden Effekt hat wird die Itaconsäure während der Aushärtung über die Doppelbindung mit in das Polymergerüst eingebaut. Bei allen Harzkomponenten verbleiben zum Ende der Reaktion weniger als 0,5 Gew% Monomere im Harz.

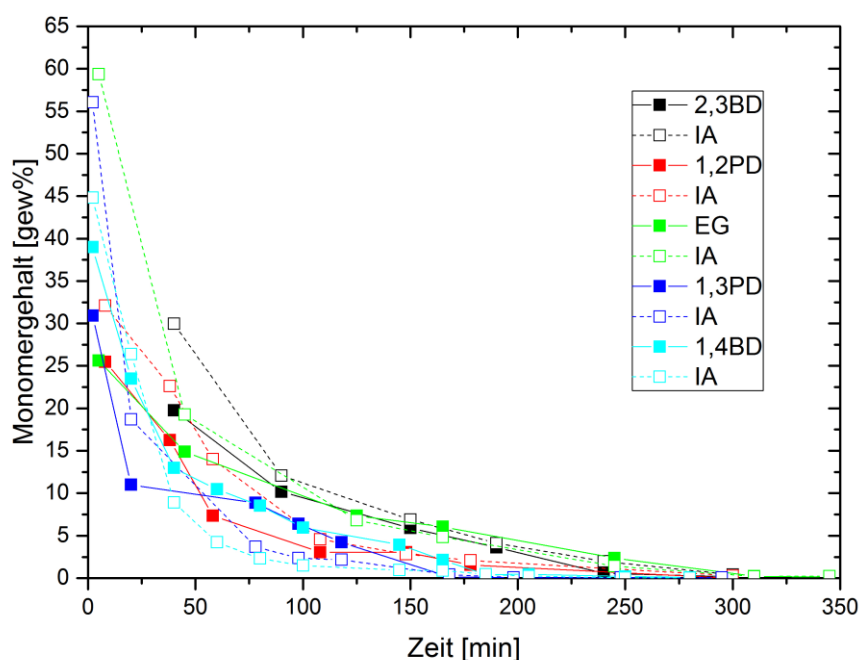


Abbildung 75: Monomergehalte bei den Synthesen der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

Tabelle 32: Eigenschaften der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

UP-Harz	SZ [mmol/g]	OHZ [mmol/g]	Summe [mmol/g]	SZ/ OHZ	M_n aus Endgr. [g/mol]	M_n aus SEC [g/mol]	Abweich- ung [%]	DBZ [mmol/g]	Kontakt- winkel [°]
2,3BDIA	1,752	1,44	3,19	1,22	627	737	14,9	n.b.	45 ± 9
1,2PDIA	1,191	1,366	2,557	0,87	782	893	12,4	n.b.	47 ± 4
EGIA	1,222	1,373	2,595	0,89	771	768	-0,4	1.372	n.b.
1,3PDIA	1,311	0,696	2,007	1,88	997	1.118	10,9	1.312	43 ± 2
1,4BDIA	0,913	0,719	1,632	1,27	1.225	1.466	16,4	1.403	56 ± 6

Tabelle 32 zeigt die titrierten Endgruppen, Doppelbindungen und die gemessenen Kontaktwinkel der synthetisierten itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten und vergleicht die Molmassenverteilungen M_n aus der SEC und den Endgruppen. Trotz konstanter Verhältnisse von Säure zu Alkohol (1:1,1) und ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche Verhältnisse von Säure- (SZ) zu

Hydroxylzahl (OHZ) von 0,87 bis 1,88 erhalten. Die Molmassenverteilung M_n konnte mit zwei verschiedenen Methoden ermittelt werden, zum einen aus den quantitativ titrierten Endgruppen und zum anderen aus der SEC nach Kalibrierung mit Polystyrolstandards. Dabei ist die Bestimmung per SEC im Gegensatz zur Berechnung aus den Endgruppen keine Absolutmethode und darum modellbehaftet. Daher liegen durch per SEC ermittelten Werte in der Regel auch 10 – 20 % höher. Die Doppelbindungszahlen für die Harzkomponenten aus den Diolen ohne Methylverzweigung (EG, 1,3PD, 14,BD) reichen von 1.300 – 1.400 g/mol und liegen damit im Bereich konventioneller reaktivverdünnter UP-Harzformulierungen (vgl. Tab. 5). Die Doppelbindungszahlen der methylverzweigten UP-Harzkomponenten (2,3BD, 1,2PD) konnten aufgrund der geringen Reaktivität der Doppelbindung nicht bestimmt werden. Die Kontaktwinkel variieren ohne Regelmäßigkeit bezüglich terminaler Gruppen, Molmasse oder Monomerauswahl in einem relativ engen Bereich von 43 – 47 ° und liegen damit niedriger als konventionelle Polyester wie PBT (vgl. Kap. 2.2.11). Lediglich der Kontaktwinkel von Poly(butylentaconat) ist mit 56 ° etwas höher, was wohl an den längeren Wiederholeinheiten und damit an der geringeren Esterfunktionen- und Wasserstoffbrückenbindungsdichte und an seiner höheren Molmasse und der damit verbundenen geringen Hydrophilie aufgrund der geringeren Anzahl an Endgruppen liegt.

Abbildung 76 zeigt das Aushärtungsverhalten der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten bei 60 °C. Je geringer die Viskosität (Tabelle 33) der Harzkomponenten, desto geringer auch die Zeit bis $\tan \delta = 1$, die den Gelpunkt markiert. Die einzige Ausnahme bildet hier das Poly(propylenitaconat), das zwar eine niedrigere Viskosität, aber eine etwas längere Gelzeit als Poly(butylentaconat) aufweist. Das lässt darauf schließen, dass η_0 nicht der einzig relevante Parameter für das Aushärtungsverhalten ist. Das hier ausgehärtete Poly(propylenitaconat) hat mit $P_n = 3,2$ jedoch einen deutlich geringeren und das Poly(butylentaconat) mit $P_n = 8,0$ einen deutlich höheren Polymerisationsgrad als die übrigen UP-Harzkomponenten.

Die Härtingszeiten liegen deutlich höher als die konventioneller UP-Harzformulierungen, die bereits bei Raumtemperatur – und nicht wie die itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten bei 60 °C – in ähnlichen Zeiten gelieren.

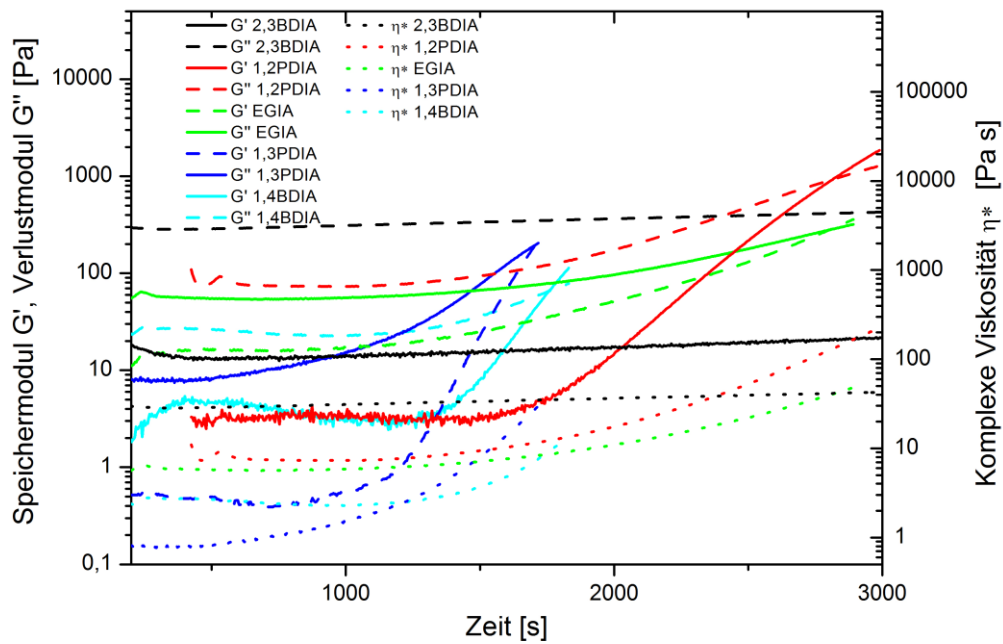


Abbildung 76: Härungsverhalten der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten bei 60 °C.

Tabelle 33: Härungszeiten der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

UP-Harz	$t(\tan \delta = 1)$ [min]	P_n
2,3BDIA	302	4,0
1,2PDIA	47	5,2
EGIA	46	4,9
1,3PDIA	31	3,2
1,4BDIA	29	8,0

Die Glasübergangstemperaturen T_g der UP-Harzkomponenten auf Basis von Itaconsäure sind in Tabelle 34 dargestellt. Sie liegen im Bereich von 95 – 116 °C, lediglich Poly(butylentaconat) hat mit 71 °C einen deutlich niedrigeren T_g . Das liegt vermutlich an den Butyleneinheiten, die mehr Freiheitsgrade und Flexibilität in die Polymerkette einbringen und so einen senkenden Einfluss auf T_g haben. Die itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie konventionelle UP-Harzformulierungen (vgl. Kap 2.2.9 und Tab. 5). Die Dichten ρ der itaconsäurebasierten Duromere sind ebenfalls in Tabelle 34 dargestellt. Sie

bewegen sich im Rahmen von $1,2 - 1,4 \text{ kg/m}^3$ und liegen damit im typischen Bereich von UP-Harzen. Dabei ist ein Trend zunehmender Dichte mit Abnahme der Methylverzweigungen und mit Abnahme der Diolkettenlänge zu erkennen. Die Zunahme von ρ mit Abnahme der sterisch anspruchsvollen Methylverzweigungen lässt sich durch eine engere Packung der Polyesterketten ohne Methylverzweigung erklären. Die Zunahme von ρ mit Abnahme der Diolkettenlänge lässt sich durch die zunehmende Esterfunktionendichte und damit zunehmende Dichte von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten erklären.

Tabelle 34: Glasübergangstemperaturen T_g und Dichten ρ der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

UP-Harz	T_g [°C]	ρ [g/cm ³]
2,3BDIA	116	1,20
1,2PDIA	95	1,27
EGIA	109	1,39
1,3PDIA	100	1,35
1,4BDIA	71	1,29

Tabelle 35 zeigt die mechanischen Eigenschaften der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten. Bei den Zugeigenschaften sind Harzkomponenten mit 1,2PD, EG und 1,3PD am stärksten, bei den Biegeeigenschaften sind Harzkomponenten mit EG, 1,3PD und 1,4BD am stärksten. Die Zugeigenschaften sind damit aber deutlich schwächer als die von UP-Allzweckharzen und im Bereich von Spezialharzen (Vgl. Tabelle 4). Die Biegeeigenschaften liegen im Bereich der UP-Allzweckharze, nur Poly(1,2-methylethylenitaconat) weist etwas niedrigere Werte auf.

Tabelle 35: Mechanische Eigenschaften der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei F_{\max} [%]	P_n	η_0 [Pa s]
2,3BDIA	8,2	7,2	51 ± 21	4.400 ± 2.000	$1,5 \pm 0,7$	4,0	340.000
1,2PDIA	26 ± 3	$2,2 \pm 0,2$	76 ± 12	5.100 ± 200	$1,6 \pm 0,4$	5,2	17.000
EGIA	27 ± 1	$3,0 \pm 0,5$	86 ± 9	4.800 ± 1.000	$1,9 \pm 0,3$	4,9	3.150
1,3PDIA	23 ± 1	$2,9 \pm 0,1$	98 ± 6	9.700 ± 400	$1,1 \pm 0,1$	3,2	72
1,3PDIA	17	1,8	59	1.700	4,1	5,2	118
1,4BDIA	16 ± 3	$3,1 \pm 0,1$	85 ± 16	4.600 ± 400	$2,0 \pm 0,6$	8,0	236

Abbildung 77 zeigt Biege- und Zugfestigkeiten der synthetisierten UP-Harzkomponenten. Ein Vergleich dieser mechanischen Eigenschaften zwischen den Harzen ist nur zulässig, wenn andere Parameter in engen Grenzen gleich sind. Aus anwendungstechnischer Sicht ist der Vergleich von UP-Harzen gleicher Viskosität η_0 wünschenswert. Um den Einfluss der Diolkomponente zu erfassen, ist jedoch der Vergleich von UP-Harzen mit gleichem Polymerisationsgrad P_n nötig.

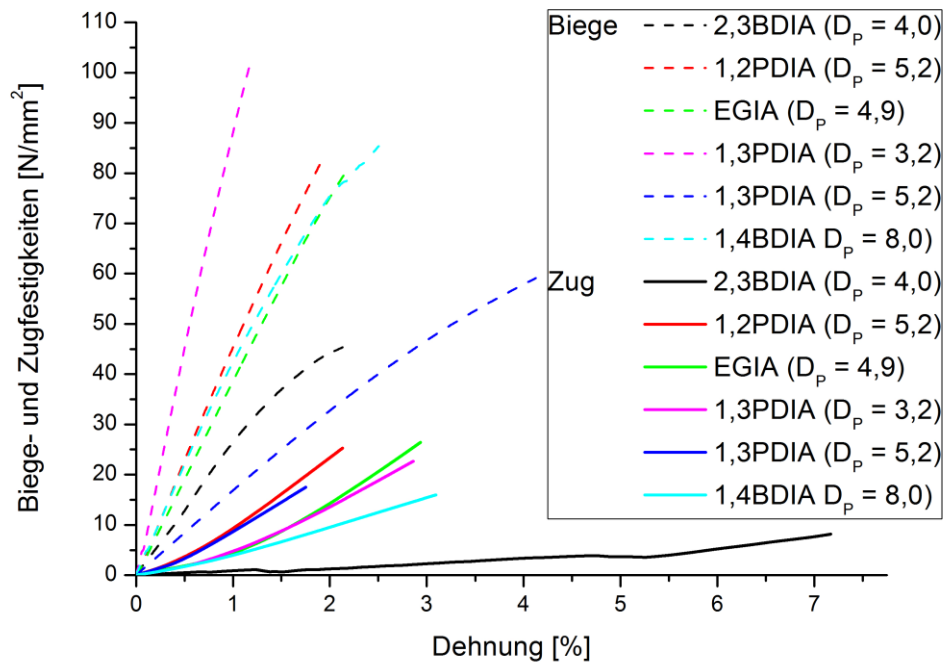


Abbildung 77: Graphische Darstellung der Kraftverläufe der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Dehnung bei Zug- und Biegeversuchen zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften

Ähnliche η_0 im Bereich um die 100 Pa s haben die Harzkomponenten aus Itaconsäure mit 1,3-Propandiol (1,3PD) und 1,4-Butandiol (1,4BD). Sie zeigen ähnliche Zugfestigkeiten von 16 – 23 N/mm², aber stark variierende Biegefestigkeiten von 59 – 98 N/mm². Einen ähnlichen P_n von 4 ± 1 weisen die Harzkomponenten aus Itaconsäure mit 2,3-Butandiol (2,3BD), 1,2-Propandiol (1,2PD), Ethylenglycol (EG) und 1,3PD auf. Die Zugfestigkeiten der Harzkomponenten mit 1,2PD und EG sind mit 26 bzw. 27 N/mm² sehr ähnlich, 1,3PD fällt dagegen mit 17 N/mm² etwas ab. Die Biegefestigkeiten variieren von 76 N/mm² bei 1,2PD über 86 N/mm² bei EG zu 59 N/mm² bei 1,3PD. Die Vergleiche zeigen, dass die mechanischen Zug- und Biegeeigenschaften zwar von den eingesetzten Monomeren und dem P_n abhängen, aber genaue Trends sind nicht so deutlich auszumachen. Die Zugfestigkeit von

Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) ist mit 8 N/mm^2 am geringsten bei gleichzeitig deutlich höherer Bruchdehnung von 7 %. Vermutlich ist dies einer unvollständigen Aushärtung geschuldet, die wiederum durch die im Vergleich zu den anderen UP-Harzkomponenten sehr hohe Viskosität bedingt ist.

4.4 UP-Harzformulierung auf Itaconsäurebasis mit Calciumcarbonat als anorganischem Füllstoff zum Einsatz als Spachtelmasse

In diesem Abschnitt geht es um die Formulierung eines itaconsäurebasierten UP-Harzes, das als Beispiel einer typischen manuellen Anwendung als Spachtelmasse fungieren soll. Dazu wird Calciumcarbonat (CaCO_3) als anorganischer Füllstoff eingesetzt. Spachtelmassen finden Anwendung in der Reparatur von Autos, Rohren und Maschinen. Sie sind in der Regel hochgefüllt, meist mit anorganischen Füllstoffen wie Calciumcarbonat, Glasmehl oder ähnlichem.^[16]

Die Spachtelmasse SSP1 (weitere Informationen im Anhang) auf Basis eines UP-Harzes ist mit 45 Gew% eines anorganischen Füllstoffes gefüllt, wie die TGA-Messung des flüssigen SSP1 zeigt (Abbildung 78), da bei 1.000 °C noch 45 Gew% vorhanden sind. Der Masseverlust bei 200 °C ist auf das Verdampfen von Styrol und der Masseverlust bei 350 °C auf die thermische Zersetzung des UP-Harzes zurückzuführen.

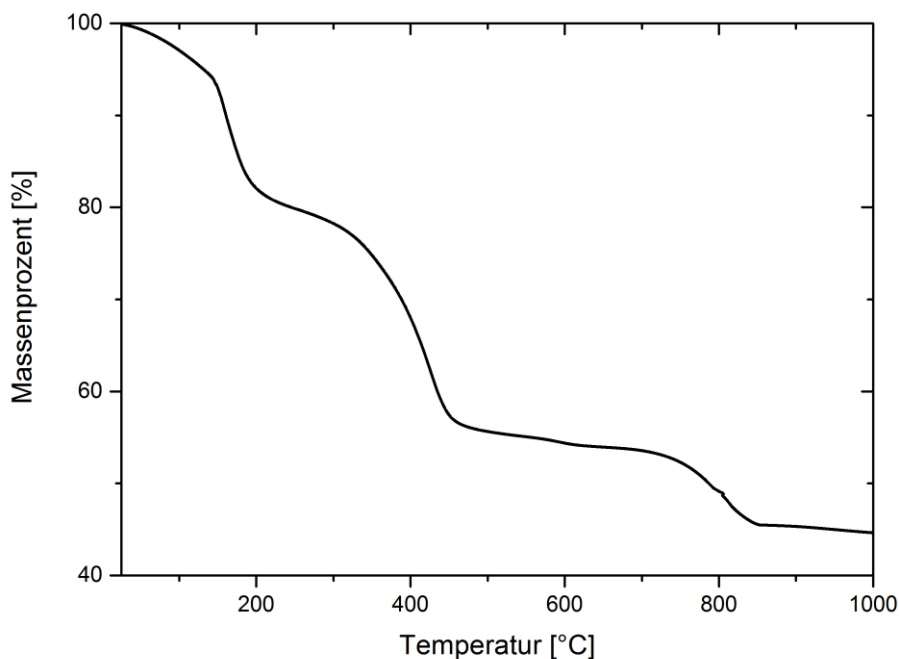


Abbildung 78: TGA-Messung der Spachtelmasse SSP1.

Analog zu der oben genannten Spachtelmasse wurde Poly(propylenitaconat) bei 50 °C mit gemahlenem CaCO_3 vermischt, so dass das CaCO_3 35 Gew% ausmacht. Tabelle 36 zeigt einige Eigenschaften UP-Harzes, des UP-Harzes mit 35 Gew%

Anteil CaCO_3 und der Spachtelmasse als Vergleich. Da kein Reaktivverdünner zugesetzt wurde, steigt die Viskosität bei 20 °C und 10 s^{-1} von 72 auf 200 Pa s. Bei geringerer Krafteinwirkung erhöht sich die Viskosität noch; das CaCO_3 bewirkt eine Fließgrenze im Harz. SSP1 hat ebenfalls eine Fließgrenze und bei 10 s^{-1} eine Viskosität von 9 Pa s. Die Fließaktivierungsenergie E_A erhöht sich durch die Zugabe des CaCO_3 nur unwesentlich von 76 auf 85 kJ/mol. SSP1 ist vorbeschleunigt und geliert nach Zugabe von 2,0 % BPO bei 20 °C nach 8 min, bei 60 °C bereits nach weniger als 2 min. Der Poly(propylenitaconat), beschleunigt mit 0,2 Gew% Cobaltoktoatlösung (11 % Cobaltgehalt), geliert nach Zugabe von 2,0 % MEKP bei 60 °C nach 31 min. Die Spachtelmasse auf Basis von Poly(propylenitaconat) geliert unter gleichen Bedingungen bereits nach 13 min. Die Glasübergangstemperatur T_g der Spachtelmasse SSP1 liegt mit 68 °C in einem typischen Bereich. Die des Poly(propylenitaconat) liegt bei 100 °C und ändert sich durch die CaCO_3 -Zugabe nur unwesentlich.

Tabelle 36: Eigenschaften der Spachtelmassenschmelzen.

UP-Harz	η (20°C)[Pa s], 10 s^{-1}	E_A [kJ/mol]	Gelzeit [min]	T_g [°C]
Spachtelmasse SSP1	9	n. b.	8 (20°C) <2 (60°C)	68
1,3PDIA	72	76	31 (60°C)	100
1,3PDIA mit 35 Gew% CaCO_3	200	85	13 (60°C)	99

Der Schrumpf der Spachtelmasse auf Basis von Poly(propylenitaconat) liegt in erster Näherung mit 4,7 % wie erwartet um etwa 1/3 niedriger als der des ungefüllten Poly(propylenitaconat)s (7,1 %).

Tabelle 37: Mechanische Eigenschaften der Spachtelmassen.

UP-Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Dehnung bei Höchstkraft [%]
Spachtelmasse SSP1	30 ± 2	3,2 ± 0,7	59 ± 6	5.900 ± 700	1,7 ± 0,1
1,3PDIA	23 ± 1	2,9 ± 0,1	98 ± 6	9.100 ± 100	1,1 ± 0,1
1,3PDIA mit 35 Gew% CaCO_3	15	3,3	32	6.800	0,5

Sowohl Zug- als auch Biegeeigenschaften der Spachtelmasse auf Basis von Poly(propylenitaconat) sind um den Faktor 2 niedriger als die von SSP1 (Tabelle 37). Für UP-Harzanwendungen im nicht-industriellen Bereich ist der Spachtelmasse auf Basis von Itaconsäure aufgrund seiner hohen Viskosität nicht geeignet. Im industriellen Bereich bestehen Substitutionsmöglichkeiten für Spachtelmassen. Alternativ scheint eine Substitution von Spachtelmassen im Haushalt- und Hobbybereich in Kombination mit Reaktivverdünnern möglich.

4.5 UP-Harzformulierung auf Itaconsäurebasis mit Dimethylitaconat als Reaktivverdünner

In diesem Abschnitt geht es um die Formulierung eines itaconsäurebasierten UP-Harzes mit Dimethylitaconat als biobasiertem Reaktivverdünner. Dialkylitaconate eignen sich als biobasierte Alternative zu petrolbasierten Reaktivverdünnern wie Styrol, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden können und toxikologisch unbedenklich sind. Im Folgenden werden UP-Harze auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit und ohne Reaktivverdünner mit einem konventionellen UP-Harz Topcoat auf Basis petrolbasierter Rohstoffe verglichen. Als Reaktivverdünner auf Itaconsäurebasis wurde Dimethylitaconat (DMI) verwendet.

DMI wurde bei 40 °C mit den UP-Harzkomponenten auf Basis nachwachsender Rohstoffe Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) (40 Gew% DMI) und Poly(butyleneitaconat) (24 Gew% DMI) vermischt. Nach einigen Minuten Rühren stellte sich eine homogene Lösung ein. Als Vergleich wurde Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) bei Raumtemperatur mit 35 Gew% Styrol vermischt. In einem weiteren Versuch wurde der Topcoat TC1 untersucht, welcher etwa 25 Gew% Styrol enthält. Außerdem sind Vergleichsproben vom Topcoat erstellt worden, bei denen ein Großteil des Styrols (24 Gew%) durch Trocknen im Vakuum (40 °C, 50 mbar, 3 d, dann 50 °C, 10 mbar, 2 d) entfernt und mit DMI als Ersatz wie oben beschrieben vermischt worden ist.

Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) hat unverdünnt bei 20 °C eine sehr hohe Viskosität η von 340.000 Pa s. Durch Zugabe von 40 Gew% DMI lässt sie sich auf 1,6 Pa s senken. Durch alternative Zugabe von 35 Gew% Styrol lässt sie sich auf vergleichbare 1,3 Pa s senken. Poly(butyleneitaconat) hat unverdünnt bei 20 °C eine mittelhohe Viskosität von 236 Pa s. Durch Zugabe von 24 Gew% DMI kann sie auf 7,6 Pa s verringert werden. Damit liegen die Viskositäten der UP-Harzformulierungen auf Basis von Itaconsäure mit Reaktivverdünner-Zusatz auf einem vergleichbaren Niveau wie andere konventionelle UP-Harzformulierungen (Tabelle 38).

Die Fließaktivierungsenergie E_A ist für Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit 153 kJ/mol sehr hoch. Durch die Zugabe von 40 Gew% DMI bzw. 35 Gew% Styrol kann sie auf 45 kJ/mol bzw. 55 kJ/mol abgesenkt werden. E_A von Poly(butyleneitaconat) ist durch die Verdünnung mit 24 Gew% DMI von 76 auf

52 kJ/mol verringert worden. Diese Werte liegen in einem Bereich, in dem auch andere Polyester liegen (vgl. Tab. 5).

Tabelle 38: Eigenschaften der Polymerschmelzen mit Reaktivverdünner.

UP-Harz	Reaktivverdünner	η [Pa s], 10 [s ⁻¹]	E _A [kJ/mol]
2,3BDIA	ohne	340.000	153
2,3BDIA	DMI (40 %)	1,6	45
2,3BDIA	Styrol (35 %)	1,3	55
1,4BDIA	ohne	236	76
1,4BDIA	DMI (24 %)	7,6	52
TC1	ca. 25 % Styrol	8,6	55
TC1	vermindert um 24 % Styrol	11.640	111
TC1	vermindert um 24 % Styrol, mit 24 % DMI	8,4	52

Der kommerziell erhältliche UP-Topcoat TC1 hat einen Styrol-Gehalt von etwa 25 Gew% und bei 20 °C eine Viskosität η von 8,6 Pa s. Durch Entfernen eines Großteils des enthaltenen Styrols (24 Gew%) steigt sie auf 11.640 Pa s. Ein Ersetzen des entfernten Styrols durch den Reaktivverdünner DMI erniedrigt die Viskosität wieder auf ein vergleichbares Niveau (8,4 Pa s).

Die Fließaktivierungsenergie E_A von TC1 liegt bei 55 kJ/mol, ein für Polyester typischer Wert. Durch Entfernen einen Großteils des enthaltenen Styrols steigt sie auf 111 kJ/mol. Anschließendes Verdünnen mit DMI führt wiederum zu einer Fließaktivierungsenergie von 52 kJ/mol, die vergleichbar zum styrolhaltigen Ausgangsprodukt ist.

In Tabelle 39 sind Daten zur Aushärtung und Kennwerte ausgehärteter UP-Harze aufgelistet. Sowohl der Topcoat TC1 (enthält ca. 25 Gew% Styrol) als auch das mit 35 Gew% versetzte Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) härten bei 20 °C und erreichen den Gelpunkt in kurzer Zeit (9 bzw. 22 min). Ohne Reaktivverdünner oder mit DMI versetzt härten beide nur bei erhöhter Temperatur in akzeptablen Zeiten aus. Das styrolverminderte TC1 erreicht den Gelpunkt nach 2,5 h, der Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) nach 3 h und die beiden mit DMI versetzten Harzformulierungen nach knapp 6,5 h. Das Poly(butyleneitaconat) geliert bei 60 °C nach knapp einer halben Stunde, mit DMI-Zusatz bereits nach 11 min. Die Reaktivität

der Doppelbindung von Styrol ist also deutlich höher als die der Doppelbindung von DMI, die sterisch deutlich anspruchsvoller im Molekül vorliegt.

Sowohl beim Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) als auch beim TC1 hat das DMI kaum Einfluss auf T_g . Der Zusatz von Styrol erhöht T_g jedoch jeweils deutlich. Beim Poly(butyleneitaconat) steigt T_g durch die DMI-Verdünnung deutlich um 24 °C auf 105 °C.

Tabelle 39: Mechanische Eigenschaften der UP-Harzformulierungen mit Reaktivverdünner.

UP-Harz	Reaktiv- verdünner	$\tan \delta = 1$ [min]	T_g [°C]	Zugfestig- keit [N/mm ²]	Biegefestig- keit [N/mm ²]
2,3BDIA	ohne	180 (60 °C)	95	8,2	7,2
2,3BDIA	DMI (40 %)	323 (60 °C)	93	1,7 ± 0,3	25
2,3BDIA	Styrol (35 %)	22 (20 °C)	133	17 ± 1	101 ± 6
1,4BDIA	ohne	29 (60 °C)	71	16 ± 3	85 ± 16
1,4BDIA	DMI (24 %)	11 (60 °C)	105	14 ± 1	116
TC1	ca. 25 % Styrol	9 (20 °C)	54	12 ± 1	13 ± 2
TC1	vermindert um 24 % Styrol	151 (60 °C)	33	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,4
TC1	vermindert um 24 % Styrol, mit 24 % DMI	322 (60 °C)	37	0,4 ± 0,1	0,3

Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) wurde über 3 d bei 100 °C ausgehärtet. Seine mechanischen Eigenschaften verbessern sich, wenn vor der Aushärtung Styrol (40 Gew%) beigemischt werden von 8 auf 17 N/mm² (Zugfestigkeit) bzw. von 7 auf 101 N/mm² (Biegefestigkeit). Das Verdünnen mit DMI (35 Gew%) liefert nach dem Aushärten keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit: 2 N/mm²; Biegefestigkeit: 25 N/mm²). Die Biegefestigkeit von Poly(butyleneitaconat) verbessert sich durch DMI-Verdünnung leicht, die Zugfestigkeit bleibt etwa gleich. Auch hier wurde die Harzformulierung mit Reaktivverdünner bei 100 °C ausgehärtet, da bei 60 °C keine vollständige Härtung stattfand. TC1, das ca. 25 Gew% Styrol enthält, hat ebenfalls sehr niedrige Zug- (12 N/mm²) und Biegefestigkeiten (13 N/mm²). Wird ein Großteil des Styrols entfernt, sinken die Zug- (1 N/mm²) und

Biege- (1 N/mm²) und Zug- (0,4 N/mm²) Werte dramatisch. Zugabe der gleichen Menge DMI verringert die Zug- (0,3 N/mm²) und Biege- (0,3 N/mm²) Werte noch weiter.

Die UP-Harzkomponente Poly(butylitaconat) kann also ebenso wie die UP-Harzformulierung mit dem auf Itaconsäure basierenden DMI konventionelle UP-Harze sowohl im industriellen Bereich als auch im Bereich Heim- und Hobby in Topcoats substituieren.

Bei den UP-Harzkomponenten aus Itaconsäure und den weiteren getesteten Diolen steht die hohe Viskosität einer uneingeschränkten Nutzung im Wege. Beispielhaft wird in diesem Kapitel auf Produkte mit dem 2,3-Butandiol und Itaconsäure eingegangen. Als unverdünntes UP-Harz eignet es sich im industriellen Bereich als Topcoat. Eine DMI-Verdünnung führt zu mechanisch wenig belastbaren Werkstoffen und ist daher nur für Topcoats geeignet. In Kombination mit Styrol ist es uneingeschränkt, auch kalthärtend, im Hobby- und industriellen Bereich zur Substitution von Laminierharzen, Gießharzen und faserverstärkten Anwendungen geeignet.

5. Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen um konventionelle, petrobasierte UP-Harze zu substituieren. Das Vorgehen bestand aus der Synthese von ungesättigten Polyesterkomponenten aus geeigneten Monomeren aus nachwachsenden Rohstoffen, deren Charakterisierung und der Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Es wurden mittel- bis hochviskose UP-Harzkomponenten aus Itaconsäure und biobasierten Diolen, die bezüglich ihrer Methyl- und Methylengruppen variieren, synthetisiert und diese mit Cobalt(II)-2-methylhexanoat vorbeschleunigt und mit Methylethylketonperoxid (MEKP) bei erhöhten Temperaturen zu Duromeren ausgehärtet, die vergleichbare Zug- und Biegeeigenschaften wie Topcoats und Spezialanwendungen haben. Für die Analytik der Harze sowie die Charakterisierung der ausgehärteten Duromere wurden allgemein anerkannte und etablierte Methoden eingesetzt. Einige Ergebnisse erforderten jedoch die Entwicklung neuer Methoden. So wurden die Monomerquantifizierung via GC und die quantitative Bestimmung der Säurezahl (SZ) und der Doppelbindungszahl (DBZ) entwickelt und validiert.

Außerdem wurden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der synthetisierten UP-Harze untersucht. Die gefundenen Abhängigkeiten der Ruhescherviskositäten von der Molmasse im relevanten Molmassenbereich sind stark von der verwendeten Diolkomponente abhängig. Die gefundenen Abhängigkeiten der Ruhescherviskositäten von der Temperatur lassen sich im Bereich von 20 bis 90 °C in erster Näherung nach dem Arrhenius Modell beschreiben und liegen im Bereich styrolverminderter, konventioneller UP-Harze. So können innerhalb eines definierten Temperaturbereichs die Fließaktivierungsenergien berechnet, die Viskositäten vorhergesagt und gewünschte Verarbeitungsviskositäten über die Temperatur eingestellt werden.

Von den UP-Harzkomponenten zeigen die Kombinationen aus Itaconsäure und 1,2-Propandiol, Ethylenglycol und 1,3-Propandiol die besten mechanischen Eigenschaften. Bei erhöhter Temperatur von 70 °C haben alle drei Harzkomponenten Viskositäten, die für typische Verarbeitungsmethoden wie Pressen und Spritzgießen geeignet sind. Das Poly(propylenitaconat) hat von dieser Auswahl die mit Abstand

geringste Viskosität und damit die besten Gesamteigenschaften. Die Formulierung mit Dimethylitaconat (DMI) als Reaktivverdünner, das ebenfalls aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann, lieferte in ersten Versuchen niedrigviskose UP-Harze, deren mechanische Eigenschaften nach der Aushärtung für Beschichtungen und nichttragende Anwendungen ausreichend sind. Die Aushärtung der UP-Harzkomponenten wie auch der Formulierung mit DMI läuft bei 60 °C innerhalb weniger Stunden ab. Die Formulierung der biobasierten UP-Harze mit Styrol, bei der zumindest die UP-Harzkomponente (65 Gew%) biobasiert ist, liefert vielversprechende Ergebnisse mit niedrigen Viskositäten vor und guten mechanischen Eigenschaften nach der Aushärtung. Die Aushärtung der Formulierung mit Styrol läuft bereits bei 20 °C ab. Hier sind die Substitutionsmöglichkeiten für konventionelle UP-Harze am größten. Auch die Substitution konventioneller Spachtelmassen ist als Formulierung mit Füllern wie Calciumcarbonat möglich.

6. Ausblick

Die Kombination mehrerer unterschiedlicher Monomere in einem UP-Harz ist in konventionellen UP-Harzen Standard.^[16] Die Kombination verschiedener biobasierter Diole verspricht, dass die Eigenschaften der ausgehärteten Duomere sich so ebenfalls gezielt verändern lassen. Außerdem kann durch die zusätzliche Kombination mit biobasierten gesättigten Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure die Doppelbindungszahl (DBZ) verringert werden, was die Steuerung der mechanischen Eigenschaften und der Flexibilität vereinfacht. Außerdem verspricht die Kombination der biobasierten UP-Harze mit Natur-, Glas- oder Carbonfasern den Vorteil sehr starker mechanischer Eigenschaften. Erste Tests zeigten bereits die Kompatibilität zwischen Carbonfasern und einer UP-Harzkomponente basierend auf Itaconsäure und 1,4-Butandiol.

7. Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Methoden

Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die Größenausschlusschromatographiemessungen (SEC für engl.: Size exclusion chromatography) wurden an einem Gerätesystem bestehend aus einer HPLC-Pumpe (Sykam, Fürstenfeldbruck, Deutschland), Degaser, Autosampler, Brechungsindex- und UV-Detektor und drei Trennsäulen in Reihe durchgeführt. Die Säulen waren eine Vorsäule, eine Plgel (5 μm , 500 Å) und eine Oligopore Säule. Kalibriert wurde mit engverteilten Polystyrolstandards (Polymer Laboratories) im Bereich von 580 bis 38.100 g/mol. Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel mit einer Probenkonzentration von 3 mg/mL (50 μL Probenschleife) und einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt und mit der Chromatographica Software ausgewertet.

Rheometrische Messungen

Die rheometrischen Messungen der flüssigen UP-Harze wurden mit einem Discovery Hybrid Rheometer 2 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) mit parallelen Platten (Durchmesser 25 oder 40 mm) mit einem Abstand von 1.000 μm durchgeführt. Zunächst wurden bei 20 °C Amplitudentests durchgeführt um den linear-viskoelastischen Frequenzbereich zu ermitteln, in dem anschließend der Frequenztest zur Bestimmung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' durchgeführt wurde. Danach wurde eine Fließkurve im Bereich von 0,1 bis 100 s^{-1} aufgenommen. Im Anschluss an diese Messungen, die bei 20 °C durchgeführt wurden, wurden noch Fließkurven bei 30, 50, 70 und 90 °C aufgenommen.

Zur Ermittlung der Gelzeit von vorbeschleunigten flüssigen UP-Harzen wurde unmittelbar nach Zugabe von 2 Gew% Methylethylketonperoxid (MEKP) Oszillationsversuche mit parallelen Platten (Durchmesser 25 mm) durchgeführt und $\tan \delta = 1$ (Verlustfaktor $\tan \delta = G''/G'$) als Gelpunkt definiert.

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) wurde auf einem Tensor 27 Spektrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) mit einem ATR-Modul bei einer Amplitude von 6 mm durchgeführt. Eine Messung bestand aus 16 Scans.

Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Messungen (GC) wurden an einem GC-A14 Gaschromatograph (Shimadzu, Kyoto, Japan) mit einem AS12 Autosampler (Shimadzu) und einem Flammenionisations-Detektor (FID) durchgeführt. Die Trennung der Analyten erfolgte über eine DB-5 Säule (95 % Dimethylpolysiloxan, 5 % Diphenylpolysiloxan) als fester Phase und Helium (Flow 1 mL/min) als mobiler Phase. Als interner Standard wurde Bernsteinsäure in einer Konzentration von 0,4 mg/mL zugesetzt und die Probe mit einem Überschuss an N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) derivatisiert. Die Probe (100 µL, 1 mg/mL) wird bei der Injektion (Split 1:100) auf 250 °C erhitzt. Die Probe eluiert während des Temperaturprogramms (1 min 50 °C, Aufheizung 10 K/min auf 130 °C, Aufheizung 30 K/min auf 370 °C, 5 min 370 °C) nach und nach und die einzelnen Komponenten werden vom FID (375 °C) detektiert.

Quantitative Titrationen

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 2114.^[100] Aufgrund der Unlöslichkeit der Proben in Toluol/Ethanol (2:1) wird stattdessen Tetrahydrofuran/Methanol (1:1) als Lösungsmittel genommen.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl wird in Anlehnung an die „Bestimmung von Hydroxylzahlen in ungesättigten Polyesterharzen“, Methode B^[99] ausgeführt, um die Kosten zu reduzieren wird jedoch nur 1/5 des Ansatzes aus der Methode verwendet.

Für die Bestimmung der Iodzahl (Doppelbindungszahl) wird in Anlehnung an die Methode von Kaufmann^[101] verfahren. Aufgrund der geringen Reaktivität der

Doppelbindung von Itaconsäure wird die Reaktionszeit von 30 min auf 72 h verlängert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

^1H , ^{13}C , DEPT 90/135 NMR Spektren und zweidimensionale NMR Experimente (COSY, HSQC, HMBC) wurden in CDCl_3 auf einem AMX 300 (Bruker, Billerica, MA, USA) mit 300 MHz für ^1H , und 75.5 MHz für ^{13}C Messungen aufgenommen. Tetramethylsilan (TMS) wurde als Standard verwendet.

Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel Θ von destilliertem Wasser wird in Anlehnung an die DIN EN 828^[119] gemessen. Auf eine ebene Fläche des ausgehärteten UP-Harzes werden 5 – 10 Tropfen der Größe $5 \pm 1 \mu\text{L}$ gegeben, im Gegenlicht fotografiert und mit der Tangentenmethode jeweils beide Kontaktwinkel gemessen.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), die ebenfalls mit dem Discovery Hybrid Rheometer 2 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) im Torsionsmodus durchgeführt wird, werden wie bei der Messung des Gelpunkts Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') und somit $\tan \delta$ ($\tan \delta = G''/G'$) der ausgehärteten UP-Harze bei einer Frequenz von 1 Hz und konstant steigender Temperatur deformationsgesteuert gemessen. Das Maximum von $\tan \delta$ der 2. Aufheizung wird als Glasktemperatur T_g definiert, welche ein Index für eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften der getesteten Materialien ist.

Thermogravimetrie (TGA)

Die Thermogravimetrie (TGA) wird ebenfalls zur Bestimmung der Temperaturstabilität genutzt. Dabei werden in einer TGA Q500 (TA Instruments, New

Castle, DE, USA) 8 – 12 mg des ausgehärteten UP-Harzes unter Sauerstoffausschluss mit 20 K/min von 30 auf 800 °C erhitzt und die Massenabnahme durch thermischen Abbau zur Definierung der Temperaturstabilität genutzt. Die maximale Temperatur der Ableitung der Messung wird als $T_d(\max)$ definiert und als Index für die thermische Zersetzung der UP-Harze verwendet. Anschließend wird unter Luft mit 20 K/min auf 1.000 °C erhitzt und somit der nicht brennbare Anteil bestimmt.

Mechanische Eigenschaften (Materialprüfung)

Die mechanischen Eigenschaften definieren und limitieren mögliche Einsatzgebiete von Materialien. Die Prüfkörper werden mit einer Materialprüfmaschine (Zwick, Ulm, Deutschland) untersucht. Es werden zerstörende Biege-^[109] nach DIN EN ISO 178 und Zugversuche^[108] nach DIN EN ISO 527-2 durchgeführt, bei denen die Dehnung und die Kraft bis zum Bruch gemessen werden.

Schrumpf

Der Schrumpf bei der Aushärtung wird in erster Näherung durch Ausmessen der Prüfkörper in den Dimensionen Länge und Breite im Vergleich zur Prüfkörperform ermittelt.

7.2 Verwendete Chemikalien

Itaconsäure (IA, 99 %) und Ethylenglycol (EG, 99,5 %) wurden von Sigma Aldrich erworben, Dimethylitaconat (DMI, 97 %) wurde von Alfa Aesar erworben, 1,3-Propandiol (1,3PD, 98 %), 1,4-Butandiol (1,4BD, 99 %), 2,3-Butandiol (2,3BD, 98 %), Titanium(IV)butoxid (auch Tetrabutyltitanat, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 98 %), 2-Methylhydrochinon (97 %) und Triphenylphosphit (97 %) wurden von Merck erworben, 1,2-Propandiol (1,2PD, 99,5 %) wurde von Carl Roth erworben, Methylethylketonperoxid (FL501, MEKP) wurde von Vosschemie erworben, Calciumcarbonat (Mikhart 101, CaCO_3) wurde von der Firma Harzer Zinkoxyde GmbH erworben. Die Polyolefine LD-Polyethylen (LDPE), HD-Polyethylen (HDPE) und Polypropylen (PP) wurden von der

Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie im Rahmen der „Probensammlung zur Kunststoffkunde“ erworben. Das Polyolefin Polyisobutylen (PIB, Handelsname Oppanol B12 N) wurde von BASF bezogen. Die linearen UP-Harze GTS (hier als LH1 bezeichnet, auf Basis von *o*-Phthalsäure), KR (LH2, *o*-Phthalsäure) und N 55S (GH1, *o*-Phthalsäure) wurden von Vosschemie, das Nigrin Polyester-Harz (LH3, Basis nicht angegeben) von Inter-Union Technohandel, das PTL Polyesterlaminierharz (LH4, *o*-Phthalsäure) von vonCorvin, das prestolith special Polyesterharz (LH5, n.a.) von Motip Dupli, die Spachtelmasse (SSP1, n.a.) von airo, das Synolite 0328 A 1 (GH2, *o*-Phthalsäure) von DSM, das VIAPAL 223 (LH6, n.a.) von Behnke Bootsservice, das Palatal U 570 TV-01 V (LH7, *o*-Phthalsäure) von Büfa und das Disitron 420 C (TC1, *o*-Phthalsäure) von Polynt bezogen. Das hypervverzweigte UP-Harz 2,2-Bis-(methylo)propionat-(bis-MPA) (Boltorn H30 (Regular)) wurde von Polymer Factory erworben. Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.3 Synthesen

7.3.1 Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (308,34 g; 2,37 mol) und der Inhibitor 2-Methylhydrochinon (310 mg; 2,5 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und im Ölbad auf 120 °C erhitzt. Nach Zugabe von 2,3-Butandiol (235,21 g; 2,61 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 120 min wird der Druck über 60 min sukzessive auf 400 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (805 mg; 2,37 mmol) zugegeben und der Druck über 90 min auf 0,5 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (0,75 mL; 2,85 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, bernsteinfarbene Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 737$; $M_w = 1.535$; $M_z = 2.523$; PDI = 2,08; $P_n = 4,0$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 340.000.

FTIR [cm^{-1}]: 3.463 (br), 2.984 (w), 2.947 (w), 1.713 (s), 1.639 (w), 1.448 (w), 1.379 (m), 1.256 (m), 1.192 (m), 1.153 (m), 1.080 (m), 1.007 (m), 949 (m), 868 (w), 818 (w), 775 (w).

Restmonomergehalt (GC-FID): 0,6 %.

Titrationen: OHZ: 80,7 mg/g; SZ: 98,3 mg/g; DBZ: n.b.

7.3.2 Synthese von Poly(methylethylenitaconat)

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (386,40 g; 2,97 mol) und 2-Methylhydrochinon (360 mg; 2,90 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,2-Propandiol (252,51 g; 3,32 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 90 min wird der Druck über 60 min sukzessive auf 400 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (1.010 mg; 2,97 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,3 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (1,0 mL; 3,80 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, rotbraune Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 893$; $M_w = 2.312$; $M_z = 4.180$; PDI = 2,59; $P_n = 5,2$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 17.060.

FTIR [cm^{-1}]: 3.485 (br), 2.986 (w), 2.970 (w), 2.949 (w), 1.717 (s), 1.641 (w), 1.454 (w), 1.423 (w), 1.367 (m), 1.319 (m), 1.256 (m), 1.190 (m), 1.146 (s), 1.115 (s), 1.078 (m), 1.024 (m), 957 (m), 816 (m).

Restmonomergehalt (GC-FID): 0,3 %.

Titrationen: OHZ: 76,6 mg/g; SZ: 66,9 mg/g; DBZ: n.b.

7.3.3 Synthese von Poly(methylethylenitaconat) – Vergleich mit Tetrabutyltitanat und ohne Katalysator

Unter gleichen Bedingungen wurden parallel zwei Polykondensationen durchgeführt, A) ohne Katalysator, B) mit Tetrabutyltitanat.

Im ausgeheizten 250-mL-Glasreaktor wurden Itaconsäure (100,11 g; 769 mmol) und 2-Methylhydrochinon (100 mg; 0,80 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 160 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,2-Propandiol (64,62 g; 1,04 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 60 min wird der Druck über 210 min sukzessive auf 0,4 mbar abgesenkt, bei B) mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (250 mg; 0,74 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,4 mbar reduziert und für 90 min gehalten. Kondensation A) wird ohne Katalysatorzugabe, ansonsten ebenso fortgeführt.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt und. Das Produkt A) wird als hochviskose hellgelbe Flüssigkeit und das Produkt B) wird als hochviskose, orange Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

A) SEC-UV [g/mol]: $M_n = 968$; $M_w = 1.357$; $M_z = 1.756$; PDI = 1,40; $P_n = 5,7$.

B) SEC-UV [g/mol]: $M_n = 1.380$; $M_w = 2.066$; $M_z = 3.125$; PDI = 1,50; $P_n = 8,1$.

A) η_0 bei 20 °C [Pa s]: 4.000.

B) η_0 bei 20 °C [Pa s]: 21.200.

A) FTIR [cm^{-1}]: 3.531 (br), 3.226 (br), 2.987 (w), 2.964 (w), 2.949 (w), 2.361 (w), 2.353 (w), 1.717 (s), 1.637 (w), 1.456 (w), 1.420 (w), 1.317 (m), 1.263 (m), 1.188 (m), 1.142 (s), 1.115 (s), 1.076 (m), 1.018 (m), 953 (m), 816 (m), 764 (w).

B) FTIR [cm^{-1}]: 3.529 (br), 3.228 (br), 2.986 (w), 2.970 (w), 2.953 (w), 1.715 (s), 1.637 (w), 1.454 (w), 1.421 (w), 1.317 (m), 1.256 (m), 1.185 (m), 1.142 (s), 1.115 (s), 1.076 (m), 1.018 (m), 953 (m), 816 (m), 764 (w).

A) Titrationen: SZ: 120,6 mg/g; DBZ: 1.252 mg/g.

B) Titrationen: SZ: 75,4 mg/g; DBZ: 1.200 mg/g.

7.3.4 Synthese von Poly(ethylenitaconat)

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (429,33 g; 3,30 mol) und 2-Methylhydrochinon (410 mg; 3,30 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. Nach Zugabe von Ethylenglycol (225,32 g; 3,63 mol) wurde auf 170 °C erhitzt und der Druck auf 950 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 60 min wird der Druck über 120 min sukzessive auf 400 mbar abgesenkt und die Temperatur auf 180 °C gesteigert. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (1.130 mg; 3,30 mmol) zugegeben und der Druck über 100 min auf 0,5 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (1,0 mL; 3,80 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, orange Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 768$; $M_w = 2.422$; $M_z = 4.332$; PDI = 3,15; $P_n = 4,9$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 3.150.

FTIR [cm⁻¹]: 3.468 (br), 2.960 (w), 2.895 (w), 1.715 (s), 1.637 (m), 1.423 (m), 1.400 (m), 1.375 (m), 1.315 (m), 1.256 (m), 1.138 (s), 1.055 (m), 1.036 (m), 947 (m), 876 (m), 818 (m), 746 (m).

Restmonomergehalt (GC-FID): 0,4 %.

Titrationen: OHZ: 77,1 mg/g; SZ: 68,5 mg/g; DBZ: 1.372 mg/g.

7.3.5 Synthese von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse ohne

Katalysator

Im ausgeheizten 250-mL-Glasreaktor wurden Itaconsäure (50,00 g; 384 mmol) und 2-Methylhydrochinon (50 mg; 0,42 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (35,06 g; 461 mmol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird

destillativ entfernt. Nach 180 min wird der Druck über 60 min sukzessive auf 20 mbar abgesenkt und für 120 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt und mit Stickstoff belüftet. Das Produkt wird als hochviskose, gelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 1.341$; $M_w = 1.729$; $M_z = 2.449$; PDI = 1,29; $P_n = 7,9$.

7.3.6 Synthese von Poly(propylenitaconat) sehr niedriger Molmasse mit Tetrabutyltitanat

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (429,33 g; 3,30 mol) und 2-Methylhydrochinon (410 mg; 3,30 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (278,12 g; 3,67 mol) wurde auf 170 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 60 min wird der Druck über 120 min sukzessive auf 500 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt und mit Stickstoff belüftet. Das Produkt wird als viskose, blassgelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 220$; $M_w = 663$; $M_z = 936$; PDI = 3,01; $P_n = 1,3$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 4,8.

FTIR [cm^{-1}]: 3.435, (br), 3.252 (br), 2.964 (w), 2.933 (w), 2.899 (w) 1.709 (s), 1.636 (m), 1.458 (w), 1.423 (w), 1.394 (w), 1.335 (m), 1.317 (m), 1.296 (m), 1.261 (m), 1.186 (m), 1.146 (s), 1.041 (m), 949 (m), 818 (m), 741 (w), 550 (w).

Titrationen: OHZ: 328 mg/g; SZ: 191 mg/g; DBZ: 1.276 mg/g.

7.3.7 Synthese von Poly(propylenitaconat) niedriger Molmasse mit Tetrabutyltitanat

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (429,33 g; 3,30 mol) und 2-Methylhydrochinon (410 mg; 3,30 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (278,12 g; 3,67 mol) wurde auf 170 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 60 min wird der Druck über 120 min sukzessive auf 500 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (1.090 mg; 3,20 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,2 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (1,0 mL; 3,80 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, gelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 549$; $M_w = 1.389$; $M_z = 2.161$; PDI = 2,53; $P_n = 3,2$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 72.

FTIR [cm^{-1}]: 3.250 (br), 2.966 (w), 2.903 (w), 1.713 (s), 1.637 (m), 1.458 (w), 1.423 (m), 1.396 (m), 1.315 (m), 1.259 (m), 1.184 (s), 1.144 (s), 1.041 (m), 953 (m), 817 (m), 742 (m), 554 (w).

Titrationen: OHZ: 73,4 mg/g; SZ: 131 mg/g; DBZ: 1.383mg/g.

7.3.8 Synthese von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse mit Tetrabutyltitanat

Im ausgeheizten 250-mL-Glasreaktor wurden Itaconsäure (121,00 g; 931 mmol) und 2-Methylhydrochinon (110 mg; 0,89 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (77,85 g; 1,02 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 90 min wird der Druck über 90 min sukzessive auf 400 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit

Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (400 mg; 0,93 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,2 mbar reduziert und für 40 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (0,1 mL; 0,4 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, gelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 1.610$; $M_w = 2.382$; $M_z = 3.860$; PDI = 1,48; $P_n = 9,5$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 135.

FTIR [cm⁻¹]: 3.520 (br), 2.970 (w), 2.932 (w), 2.903 (w), 1.713 (s), 1.637 (m), 1.458 (w), 1.421 (w), 1.394 (w), 1.315 (m), 1.257 (m), 1.182 (s), 1.142 (s), 1.040 (m), 950 (m), 816 (m), 741 (m).

Titrationen: OHZ: 99,6 mg/g; SZ: 86,7 mg/g; DBZ: 1.366 mg/g.

7.3.9 Synthese von Poly(propylenitaconat) hoher Molmasse mit *p*-Toluolsulfonsäure

Im ausgeheizten 250-mL-Glasreaktor wurden Itaconsäure (100,00 g; 768 mmol) und 2-Methylhydrochinon (110 mg; 0,89 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (64,35 g; 845 mmol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 120 min wird der Druck über 60 min sukzessive auf 500 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure (142 mg; 0,75 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,2 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (1,0 mL; 3,80 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, gelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

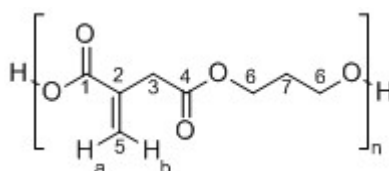
SEC-UV [g/mol]: $M_n = 1.118$; $M_w = 3.028$; $M_z = 5.532$; PDI = 2,71; $P_n = 6,6$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 450.

FTIR [cm^{-1}]: 3.230 (br), 2.970 (w), 1.714 (s), 1.639 (w), 1.458 (w), 1.423 (m), 1.316 (m), 1.258 (m), 1.182 (s), 1.142 (s), 1.040 (m), 953 (m), 817 (m), 744 (m).

Restmonomergehalt (GC-FID): 0,1 %.

Titrationen: OHZ: 39,0 mg/g; SZ: 73,6 mg/g; DBZ: 1.312 mg/g.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1,95-2,08 (m, 2 H, C^7H_2), 3,34 (s, 2 H, C^3H_2), 4,14-4,28 (m, 4 H, 2x C^6H_2), 5,74 (s, 1 H, C^5H^a), 6,33 (s, 1 H, C^5H^b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 28,0 (C^7H_2), 37,9 (C^3H_2), 61,8 (2x C^6H_2), 129,1 (C^5H_2), 133,7 (C^2_{q}), 166,2 (C^4_{q}), 170,8 (C^1_{q}).

7.3.10 Synthese von Poly(butyleneitaconat)

Im ausgeheizten 1-L-Glasreaktor wurden Itaconsäure (429,33 g; 3,30 mol) und 2-Methylhydrochinon (410 mg; 3,30 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 110 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,4-Butandiol (326,51 g; 3,62 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 850 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wird destillativ entfernt. Nach 150 min wird der Druck über 60 min sukzessive auf 400 mbar abgesenkt. Anschließend wird der Druck für 1 min auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (1.120 mg; 3,29 mmol) zugegeben und der Druck über 90 min auf 0,3 mbar reduziert und für 60 min gehalten.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Ölbad entfernt, mit Stickstoff belüftet und der Katalysator durch Zugabe von Triphenylphosphit (1,0 mL; 3,80 mmol) deaktiviert. Das Produkt wird als hochviskose, blassgelbe Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:

SEC-UV [g/mol]: $M_n = 1.466$; $M_w = 3.958$; $M_z = 7.165$; PDI = 2,70; $P_n = 8,0$.

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 236.

FTIR [cm^{-1}]: 2.962 (w), 1.713 (s), 1.639 (w), 1.450, (w), 1.422 (w), 1.391 (w), 1.338 (m), 1.318 (m), 1.257 (m), 1.184 (s), 1.144 (s), 1.036 (m), 956 (m), 818 (m), 745 (w).

Restmonomergehalt (GC-FID): 0,15 %.

Titrationen: OHZ: 40,3 mg/g; SZ: 51,3 mg/g; DBZ: 1.403 mg/g.

7.4 Aushärtungen

7.4.1 Vergleich der Aushärtungen mit BPO und MEKP

32,1 g Poly(propylenitaconat) werden bei 30 °C mit 0,64 g 1 %iger *N,N*-Dimethylanilinlösung vorbeschleunigt. Anschließend werden 0,72 g BPO eingerührt und zügig in die Silikonform überführt, mit Silikonpapier abgedeckt und 16 h bei 40 °C ausgehärtet (Gelierung bereits nach 30 min), dann 16 h bei 60 °C ausgehärtet. Es werden nicht vollständig durchgehärtete Prüfkörper mit stark klebriger Oberfläche erhalten.

24,0 g Poly(propylenitaconat) werden bei 40 °C mit 0,49 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Anschließend werden 0,50 g MEKP eingerührt und zügig in die Silikonform überführt, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 h bei 40 °C ausgehärtet. Die ausgehärteten Prüfkörper werden entformt und 16 h bei 40 °C nachgehärtet. Es werden klebfrei ausgehärtete Prüfkörper mit vielen Lufteinschlüssen erhalten.

7.4.2 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)

50,1 g des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 1,0 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 24 h wieder entfernt.

5,29 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 0,11 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt, 3 d bei 60 °C und 3 d bei 100 °C ausgehärtet. Es werden braune, klebfreie, flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

DMA: $\tan \delta(\max) = < 25$ °C, Plateau bis 106 °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 8,2 N/mm²; Bruchdehnung = 7,2 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 51 ± 21 N/mm²; Biegemodul = 4.360 ± 1.960 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = 1,5 ± 0,7 %.

Kontaktwinkel: 45 ± 9 °.

ρ [g/cm³] = 1,20.

7.4.3 Aushärtung von Poly(methylethylenitaconat)

100,3 g des Poly(methylethylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 2,0 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 24 h wieder entfernt.

94,6 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 1,87 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

DMA: $\tan \delta(\max) = 95$ °C, Plateau bis 50 °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 26 ± 3 N/mm²; Bruchdehnung = 2,2 ± 0,2 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 76 ± 12 N/mm²; Biegemodul = 5.060 ± 210 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = 1,6 ± 0,4 %.

Kontaktwinkel: 47 ± 4 °

$$\rho [\text{g/cm}^3] = 1,27.$$

7.4.4 Aushärtung von Poly(ethylenitaconat)

50,2 g des Poly(ethylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 1,0 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 24 h wieder entfernt.

50 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 1,0 g MEKP verrührt, 3 min mit 2.500 G zentrifugiert und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 100 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie Prüfkörper mit einigen sehr kleinen Lufteinschlüssen erhalten.

Charakterisierung:

DMA: $\tan \delta(\text{max}) = 109 \text{ °C}$, Plateau bis 40 °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = $26 \pm 3 \text{ N/mm}^2$; Bruchdehnung = $4,0 \pm 0,4 \text{ \%}$.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $86 \pm 9 \text{ N/mm}^2$; Biegemodul = $4.790 \pm 1.050 \text{ N/mm}^2$; Dehnung bei Höchstkraft = $1,9 \pm 0,3 \text{ \%}$.

$$\rho [\text{g/cm}^3] = 1,39.$$

7.4.5 Aushärtung von Poly(propylenitaconat) sehr niedriger Molmasse

39,9 g des Poly(propylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 0,80 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 16 h wieder entfernt.

37,7 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 0,69 g MEKP verrührt, 3 min mit 2.500 G zentrifugiert und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebrig-schmierige, kaum gehärtete Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten, die für eine weitere Untersuchung mit der Materialprüfmaschine nicht geeignet sind.

7.4.6 Aushärtung von Poly(propylenitaconat) mittlerer Molmasse

75,0 g des Poly(propylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 1,5 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobalkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 24 h wieder entfernt.

69,65 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 1,43 g MEKP verrührt, 3 min mit 2.500 G zentrifugiert und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

DMA: $\tan \delta(\max) = 100 \text{ °C}$.

TGA: $T_d(\max) = 266 \text{ °C}, 418 \text{ °C}$.

Zugwerte: Zugfestigkeit = $23 \pm 1 \text{ N/mm}^2$; Bruchdehnung = $2,9 \pm 0,1 \text{ %}$.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $98 \pm 6 \text{ N/mm}^2$; Biegemodul = $9.680 \pm 370 \text{ N/mm}^2$; Dehnung bei Höchstkraft = $1,1 \pm 0,1 \text{ %}$.

Kontaktwinkel: $43 \pm 2 \text{ °}$.

Schrumpf: 7,1 %.

$\rho [\text{g/cm}^3] = 1,35$.

7.4.7 Aushärtung von Poly(butylenitaconat)

110 g des Poly(butylenitaconat)s werden bei 50 °C mit 2,2 g Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (1,0 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobalkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt. Der Petrolether wird anschließend bei 40 °C und 40 mbar über 24 h wieder entfernt.

100 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 2,0 g MEKP verrührt, 3 min mit 2.500 G zentrifugiert und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

DMA: $\tan \delta(\max) = 71 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Plateau bis $< 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

TGA: $T_d(\max) = 417 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zugwerte: Zugfestigkeit = $16 \pm 3 \text{ N/mm}^2$; Bruchdehnung = $3,1 \pm 0,1 \text{ } \%$.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $85 \pm 16 \text{ N/mm}^2$; Biegemodul = $4.580 \pm 400 \text{ N/mm}^2$; Dehnung bei Höchstkraft = $2,0 \pm 0,6 \text{ } \%$.

Kontaktwinkel: $56 \pm 5 \text{ }^{\circ}$.

$\rho [\text{g/cm}^3] = 1,29$.

7.5 Spachtelmassenformulierung

52,29 g des mit 1,04 g Cobalt(II)-2-methylhexanoat (1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigten Poly(propylenitaconat)s werden bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 28,66 g Calciumcarbonat verrührt, so dass der Füllgehalt 35 Gew% beträgt.

20,4 g des Harzgemisches werden mit 0,41 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgehärtet. Es werden klebfreie Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [Pa s]: Fließgrenze; η bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 s^{-1} : 200.

DMA: $\tan \delta(\max) = 99 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 15 N/mm^2 ; Bruchdehnung = $3,3 \text{ } \%$.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $31,9 \text{ N/mm}^2$; Biegemodul = 6.760 N/mm^2 ; Dehnung bei Höchstkraft = $0,5 \text{ } \%$.

7.6 UP-Harzformulierungen mit Reaktivverdünner auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Es werden UP-Harze auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit Dimethylitaconat versetzt und ausgehärtet. Zum Vergleich wird auch Styrol als Reaktivverdünner eingesetzt und petrolbasierte UP-Harze mit und ohne Reaktivverdünner ausgehärtet.

7.6.1 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit Styrol

47,7 g des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)s werden mit 25,9 g Styrol verrührt, so dass 35,2 Gew% Styrol enthalten sind und mit 150 mg Cobaltoktoatlösung (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

40,8 g des Harzgemisches werden mit 0,82 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: Fließgrenze; η bei 20 °C und 1/s: 1,5.

DMA: $\tan \delta(\max) = 134$ °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 17 ± 1 N/mm²; Bruchdehnung = $1,3 \pm 0,3$ %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 101 ± 6 N/mm²; Biegemodul = 8.870 ± 1.340 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = $1,2 \pm 0,2$ %.

ρ [g/cm³] = 1,21.

7.6.2 Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit Dimethylitaconat

59,0 g des Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)s werden mit 39,5 g DMI verrührt, so dass 40,1 Gew% DMI enthalten sind und mit 220 mg Cobaltoktoatlösung (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

15,0 g des Harzgemisches werden mit 0,30 g MEKP-Härter verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, mit Silikonpapier abgedeckt und 1 d bei 60 °C, dann 2 d bei 100 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, starre Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 1,6.

DMA: $\tan \delta(\max) = 93$ °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 1,7 N/mm²; Bruchdehnung = 0,3 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 25 N/mm²; Biegemodul = 6.350 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = 0,4 %.

ρ [g/cm³] = 1,24.

7.6.3 Aushärtung von Poly(butylentaconat) mit Dimethylitaconat

127,7 g des Poly(butylentaconat)s werden mit 40,1 g DMI verrührt, so dass 23,9 Gew% DMI enthalten sind und mit 340 mg Cobaltoktoatlösung (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

40,7 g des Harzgemisches werden mit 0,82 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, abgestrichen und 1 d bei 60 °C und 2 d bei 100 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 7,6

DMA: $\tan \delta(\max) = 105$ °C

Zugwerte: Zugfestigkeit = 14,4 ± 0,8 N/mm²; Bruchdehnung = 1,5 ± 0,4 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 116 N/mm²; Biegemodul = 7.850 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = 1,6 %.

7.6.4 Aushärtung des Topcoats TC1

50,1 g des styrolverminderten TC1 werden bei 50 °C mit 106 mg Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobalkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

40,2 g des Harzes werden mit 0,81 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, abgestrichen und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 8,6.

Titrationen: DBV: 573,1 mg/g.

DMA: $\tan \delta(\max) = 54$ °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = 12 ± 1 N/mm²; Bruchdehnung = 31 ± 7 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = 13 ± 2 N/mm²; Biegemodul = 890 ± 60 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = $5,9 \pm 0,1$ %.

ρ [g/cm³] = 1,21.

7.6.5 Aushärtung des styrolverminderten Topcoats TC1

373 g TC1, das laut Datenblatt 25 – 30 Gew% Styrol enthält, werden bei 40 °C und zunächst 50 mbar für 3 d, später bei 10 mbar für 2 d bei 50 °C getrocknet und so 24 Gew% Styrol entzogen.

40,1 g des styrolverminderten TC1 werden bei 50 °C mit 85 mg Cobalt(II)-2-methylhexanoatlösung in Petrolether (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobalkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

20,1 g des Harzgemisches werden bei 50 °C mit 0,40 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, abgestrichen und 3 d bei 60 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie, sehr flexible Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 11.640.

DMA: $\tan \delta(\max) = 34$ °C

Zugwerte: Zugfestigkeit = $1,3 \pm 0,1$ N/mm²; Bruchdehnung = 51 ± 37 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $1 \pm 0,4$ N/mm²; Biegemodul = 200 ± 20 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = $6,3 \pm 1,1$ %.

7.6.6 Aushärtung des styrolverminderten Topcoats TC1 mit Dimethylitaconat

127,7 g des styrolverminderten TC1 werden mit 40,1 g DMI verrührt, so dass 23,9 Gew% DMI enthalten sind und mit 340 mg Cobaltoktoatlösung (11,1 % Cobaltgehalt) vorbeschleunigt, so dass im Harz eine Cobaltkonzentration von 0,02 Gew% vorliegt.

40,7 g des Harzgemisches werden mit 0,82 g MEKP verrührt und zügig in die Prüfkörperformen aus Silikon gegossen, abgestrichen und 1 d bei 60 °C und 2 d bei 100 °C ausgehärtet. Es werden klebfreie Prüfkörper ohne Lufteinschlüsse erhalten.

Charakterisierung:

η_0 bei 20 °C [Pa s]: 8,4.

DMA: $\tan \delta(\max) = 37$ °C.

Zugwerte: Zugfestigkeit = $0,4 \pm 0,1$ N/mm²; Bruchdehnung = 93 ± 49 %.

Biegewerte: Biegefestigkeit = $0,3$ N/mm²; Biegemodul = 100 N/mm²; Dehnung bei Höchstkraft = $4,9$ %.

8. Literaturverzeichnis

1. E.T. Strom, S.C. Rasmussen, 100+ Years of Plastic – Leo Baekeland and Beyond, **2012**, American Chemical Society, USA.
2. P. Penczek, P. Czub, J. Pielichowski, Crosslinking in Materials Science, (Ed.: B. Ameduri), Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany **2005**, S. 1.
3. H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen, 7. Auflage, **2008**, Springer, Berlin.
4. J.A. Arvin, W.H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **1929**, 51, 2560-2570.
5. H. Staudinger, W. Heuer, B., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1934**, 67, 1164-1172.
6. H. Staudinger, E. Husemann, B., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1935**, 68, 1618-1634.
7. C. Ellis, US2195362 A, **1936**.
8. Ford Motor Co. Ltd., 991, 561, Großbritannien, **1965**.
9. G. Corrado, E. Bertotti, B. Sopino, Ger. Offen., 2, 952, 679, **1980**.
10. M. Ochsenbein, J. P. Olliver, Ger. Offen., 3, 033, 063, **1981**.
11. K. H. Schmidt, A. Weber, D. Rowe, B. Brinker, 3.418.286, USA, **1968**.
12. T. Sarai, H. Miyashita, Y. Sano, 69 31,832, Japan, **1970**.
13. Transparency Market Research, Unsaturated Polyester Resin Market By Product Segment (DCPD, Orthophthalic, Isophthalic and Others) For Pipes and Tanks, Building and Construction, Electrical, Marine, Transport, Artificial Stones and Other End-user Segments: Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends And Forecast, 2013–2019, Transparency Market Research, New York, **2014**.
14. A. Gandini, Green Chem., **2011**, 13, 1061-1083.
15. http://ssl.gischem.de/download/01_0-000100-42-5-000000_1_1_293.PDF, abgerufen am 10.10.2015.

16. H. Krämer, Polyester Resins, Unsaturated, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 28, S. 613ff., Wiley-VCH, Weinheim.
17. M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, 4. Auflage, **2010**, Birkhäuser, Basel, S. 128.
18. TRGS 900, Bundesanstalt für Arbeitsrecht und Arbeitsmedizin, **2006**.
19. P.W. Dufton, Lightweight Thermoset Composites: Materials in Use, Their Processing and Applications, **2000**, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK, S. 37.
20. R. Blum, M. Eichhost, G. Hegemann, K.-W. Lienert, H. Dr. Beck & Co AG, DE19711410, **1998**.
21. R. Loza, D.G. Hartinger, D. Ashland Licensing and Intellectual Property LLC, Ohio, WO2004/034017, **2004**, USA.
22. S. Schwiegk, T. Folda, BASF AG, **1994**.
23. E. Burger, M. Ouroforn, J. Fritz GmbH & Co KG, DE000004316181, **1994**.
24. R. Blum, G. Hegemann, H. Dr. Beck & Co AG, DE0000019757227, **1999**.
25. G. Hegemann, Macromolecular Symposia, **2003**, 199(1), 333-342.
26. O. Gerth, R. Blum, P. Ittemann, F. Ziegert, O.R.B.V.A. Zwolle, EP0783026, **1999**.
27. J.V. Koleske, Paint And Coating Testing Manual 14th Edition, ASTM Manual Series, **1995**, S. 712.
28. T. Willke, K.-D. Vorlop, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2001**, 56, 289-295.
29. T. Willke, K.-D. Vorlop, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2004**, 66, 131-142.
30. E.S. De Jong, J.F.G.A. Jansen, D.A.W. Stanssens, S. Udding-Louwrier, WO1997027253A1, **1997**.
31. P. Bourguignon, US3510447A, **1970**.

32. M. Okabe, D. Lies, S. Kanamasa, E.Y. Park, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2009**, 84, 597.
33. Z.-L. Xiu, A.-P. Zeng, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2008**, 78, 917-926.
34. X.-J. Ji, h. Huang, P.-K. Ouyang, Biotechnol. Adv., **2011**, 29, 351-364.
35. G. Yang, J. Tian, J. Li , Appl. Microbiol. Biotechnol., **2007**, 73, 1017–1024.
36. R.K. Saxena, P. Anand, S. Saran, J. Isar, L. Agarwal, Indian J. Microbiol., **2010**, 50(1), 2-11.
37. <http://www.chemicals-technology.com/projects/greencolbiomegplant/>,
abgerufen am 20.05.2015.
38. <http://plasticsengineeringblog.com/2012/08/13/the-race-to-100-bio-pet/>,
abgerufen am 20.05.2015.
39. <http://plantbottle.info>, abgerufen am 20.05.2015.
40. C. Vilela, A.F. Sousa, A.C. Fonseca, A.C. Serra, J.F.J. Coelho, C.S.R. Freire, Polym. Chem., **2014**, 5(9), 3119-3141.
41. G. Kaur, A. K. Srivastava, S. Chand, Biochem. Eng. J., **2012**, 64, 106-118.
42. Peter Wittlich, Biotechnische Herstellung von 1,3-Propandiol aus Glycerin mit immobilisierten Zellen von *Clostridium butyricum* NRRL B-1024 und thermophilen Mikroorganismen, Dissertation, TU Braunschweig, **2001**.
43. H. Liu, Y. Xu, Z. Zheng, D. Liu, Biotechnol. J., **2010**, 5, 1137-1148.
44. G.-Q. Chen, M. K. Patel, Chem. Rev., **2012**, 112, 2082-2099.
45. Y. Jiang, G.O.R. Alberda van Ekenstein, A.J.J. Woortman, K. Loos, Macromol. Chem. Phys., **2014**, 215, 2185-2197.
46. P. Harmsen, M. Hackmann, Green building blocks for biobased plastics, <http://www.groenegrondstoffen.nl/downloads/Boekjes/16GreenBuildingblocks.pdf>,
abgerufen am 10.10.2015.

47. H. Yim, R. Haselbeck, W. Niu, C. Pujol-Baxley, A. Burgard, J. Boldt, J. Khandurina, J. D. Trawick, R. E. Osterhout, R. Stephen, J. Estadilla, S. Teisan, H. B. Schreyer, S. Andrae, T. H. Yang, S. Y. Lee, M. J. Burk, S. Van Dien, *Nat. Chem. Biol.*, **2011**, 7, 445-452.
48. T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, N. R. E. Laboratory Report DOE/GO-102004-1992, U.S. Department of Energy, **2004**.
49. D.G. Barrett, T.J. Merkel, J.C. Luft, M.N. Yousaf, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9660–9667.
50. T. Sakuma, A. Kumagai, N. Teramoto, M. Shibata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 107, 2159–2164.
51. T. Wei, L. Lei, H. Kang, B. Qiao, Z. Wang, L. Zhang, P. Coates, K.-C. Hua, J. Kulig, *Adv. Engin. Mat.*, **2012**, 14, 112-119.
52. O. Goerz, H. Ritter, *Polym. Int.*, **2013**, 62, 709–712.
53. B. Guo, Y. Chen, Y. Lei, L. Zhang, W.Y. Zhou, A. Bakr, M. Rabie, J. Zhao, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 1312-1321.
54. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, WO2010/108962A1, **2012**.
55. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, S.R.A. Di Silvestre, US2012/0095160A1, **2012**.
56. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, US2012/0101226A1, **2012**.
57. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, S.R.A. Di Silvestre, US2012/0121839A1, **2012**.
58. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.R.A. Di Silvestre, S.J. Duyvestijn, US2012/0121841A1, **2012**.
59. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, L.J. Bleeker, US2012/0123047A1, **2012**.
60. M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, US2012/0136117A1, **2012**.

61. M.H. Szkudlarek et al., US2012/0157618A1, **2012**.
62. J. Dai, S. Ma, X. Liu, L. Han, Y. Wu, X. Dai, J. Zhu, Progress in Organic Coatings, **2015**, 78, 49-54.
63. M. Winkler, T.M. Lacerda, F. Mack, M.A.R. Meier, Macromolecules, **2015**, 48, 1398-1403.
64. S. Chanda, S. Ramakrishnan, Polym. Chem., **2015**, 6, 2108-2114.
65. H.R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift, Handbook of Polymer Synthesis – Second Edition, **2005**, Marcel Dekker, New York.
66. T. Meyer, J. Keurentjes, Handbook of Polymer Reaction Engineering Volume 1, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim, S. 58.
67. T. Meyer, J. Keurentjes, Handbook of Polymer Reaction Engineering Volume 1, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim, S. 85ff.
68. I. Ernest, Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. **1972**, Springer, Wien/New York, S. 73–74.
69. S.-A. Chen, K.C. Wu, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., **1982**, 20, 1819-1831.
70. C. T Kuo, S.-A. Chen, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., **1989**, 27, 2793-2803.
71. T. Salmi, M. Still, P. Nyholm, K. Narhi, E. Paatero, Chem. Eng. Sci., **1994**, 49, 5033-5070.
72. T. Salmi, P. Nyholm, K. Immonen, E. Paatero, Chem. Eng. Sci., **2001**, 56, 1293-1298.
73. D. Ratna, B.C. Chakraborty, H. Dutta, A.K. Banthia, Polym. Eng. Sci., **2006**, 46, 12, 1667-1673.
74. D. Ratna, Handbook of Thermoset Resins, **2009**, Smithers, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK.
75. Y. Wu, Q. Xie, C. Gao, T. Wang, C. Wang, Polym. Eng. Sci., **2014**, 54, 2515-2521.

76. B. Apicella, M. di Serio, L. Fiocca, R. Po, E. Santacesaria, J. Appl. Polym. Sci., **1998**, 69, 2423-2433.
77. S.I. Chervina, E.G. Maksimenko, R.S. Barshtein, N.V. Shabanova, A.K. Bulai, Y.I. Kotov, I.Y. Slonim, Kinet. Catal., **1987**, 28, S. 947.
78. J.M.G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Edition, **2001**, Nelson Thornes Ltd, Cheltenham, S. 29ff.
79. M. E. Rogers, T. E. Long, Synthetic Methods in Step-Growth Polymers, **2003**, John Wiley & Sons Inc.
80. E. Forster and K. Lederer, Polymere Werkstoffe, Band III, Technologie 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.
81. S.V. Muzumdar, L.J. Lee, Polym. Eng. Sci., **1996**, 36, 7, 943-952.
82. D. Bhaskaran, J.R. Dunlap, J.W. Mays, M.S. Bratcher, Macromol. Rap. Comm., **2005**, 26, 481-486.
83. B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea, R.C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 8197-8203.
84. A. Zlatanic, B. Dunjic, J. Djonlagic, Macromol. Chem. Phys., **1999**, 200, 2048-2058.
85. Z. Ordelt, Makromol. Chem., **1963**, 63, 153-161.
86. Z. Ordelt, Makromol. Chem., **1963**, 68, 166-179.
87. A. Fradet, E. Maréchal, Makromol. Chem., **1982**, 183, 319-329.
88. K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Organische Chemie, 4. Auflage, **2005**, Wiley-VCH, S. 600.
89. L.H. Buxbaum, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1968**, 7, 182-190.
90. F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Munari, V. Passalacqua, Polym., **1981**, 22, 1566-1570.
91. A.V. Popoola, J. Appl. Polym. Sci., **1991**, 43, 1875-1877.

92. H.K. Reimschuessel, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1980**, 19, 117-125.
93. J. Grobelny, Polymer, **1995**, 36, 4215-4222.
94. A.V. Galanti, B.T. Keen, R.H. Pater, D.A. Scola, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **1981**, 19, 2243-2253.
95. W.W. Graessley, Adv. Pol. Sci., **1974**, 16, 1-179.
96. W. Kulicke, (Hrsg.): Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen., **1986**, Hüthig & Wepf, Basel.
97. T.G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, 2. überarbeitete Auflage, **2006**, Vincentz, Hannover, S. 138.
98. C.-S. Wu, Handbook of Size Exclusion Chromatography, **1995**, Marcel Dekker Inc., New York.
99. K. Heidel, W. Dittmann, F. Stürzenhofecker, Die Makromolekulare Chemie, **1966**, 99, 27-34.
100. DIN EN ISO 2114:2000, **2002**, Beuth Verlag, Berlin.
101. R. Matissek, G. Steiner, M. Fischer, Lebensmittelanalytik, **2010**, XVII, 44–46.
102. C.W. Gehrke, K. Leimer, J. Chromatogr., **1971**, 57, 219-238.
103. D.R. Knapp, Handbook of Analytical Derivatization Reactions, **1979**, John Wiley & Sons, Inc., S. 270.
104. V.T. Wyatt, J. Am. Oil Chem. Soc, **2012**, 89, 2, 313-319.
105. D.H. Plenio, C. Fleckenstein, M. An der Heiden, Grundlagen der Chromatographie, Script zum Modul „Instrumentelle Analytik“, **2009**, via http://www.chemie.tu-darmstadt.de/media/ak_plenio/pdf/Script_Geraeteanalytik_2009.pdf, abgerufen am 20.05.2015.
106. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, **1991**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.

107. H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung, 5. Auflage, **2013**, Wiley-VCH, New York.
108. DIN EN ISO 527-2, **2012**, Beuth Verlag, Berlin.
109. DIN EN ISO 178, **2013**, Beuth Verlag, Berlin.
110. R. Lorenz, Unsaturated Polyester Resins – State of the Art and New Developments, Vortrag Thermosets, 18.09.2013, Berlin.
111. http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/plasma_technik_5.html, abgerufen am 20.05.2015.
112. F.A. Bovey, F.H. Winslow. Macromolecules: An Introduction to Polymer Science, **1979**, Academic Press, New York.
113. H.M. Laun, Rheol. Acta, **1979**, 18, 478-491.
114. S. Wu, J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys., **1989**, 27, 723-741.
115. V.M. Litvinov, M.E. Ries, T.W. Baughman, A. Henke, P.P. Matloka, Macromolecules, **2013**, 46, 541-547.
116. M.L. Williams, J. Phys. Chem., **1955**, 59, 95-96.
117. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 3701-3707.
118. T.A. Osswald, Understanding Polymer Processing – Processes and Governing Equations, **2010**, Hanser Gardner Publishers, München.
119. DIN EN 828:2013-04, **2013**, Beuth Verlag, Berlin.

9. Anhang

9.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Fläche
$A_{\text{Kal-STD}}$	Peakfläche des Kalibrierstandards
A_{ISTD}	Peakfläche des internen Standards
A_{Pr}	Peakfläche in der Probe
a	Materialkonstante
a	Empirischer Parameter
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ATR	FTIR-Methode mit abgeschwächter Totalreflexion (engl.: attenuated total reflexion)
BD	Butandiol
BMC	Bulk Molding Compound (rieselfähige Masse)
BPO	Dibenzoylperoxid
br	Breites Signal
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
C_1	Empirischer Parameter
C_2	Empirischer Parameter
c	Polymerspezifische Mark-Houwink-Konstante
COSY	2D-NMR-Korrelationsspektroskopie (engl.: Correlation Spectroscopy)
DB	Doppelbindung
DBZ	Doppelbindungszahl
DCPD	Dicyclopentadien
DEPT	„Off-Resonance“ NMR-Methode (engl.: Distortionless enhancement by polarization transfer)
DMI	Dimethylitaconat
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
dv	Geschwindigkeitsunterschied

dx	Schichthöhe
E _A	Fließaktivierungsenergie
EG	Ethylenglycol
F	Kraft
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
G	Schubmodul
G*	Komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GC	Gaschromatographie
HDPE	High-Density-Polyethylen
HET	Hexachloro-endo-methylentetrahydrophthalsäure
HMBC	2D-NMR-Methode Korrelation unterschiedlicher skalar koppelnder Kerne über mehrere Bindungen (engl.: hetero multiple bond correlation)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high pressure/performance liquid chromatography)
HSQC	2D-NMR-Methode Korrelation aneinander gebundener unterschiedlicher skalar koppelnder Kerne (engl.: hetero single quantum coherence)
I	Spinquantenzahl
IA	Itaconsäure
IR	Infrarot
k	Geschwindigkeitskoeffizient
k _{kat}	Geschwindigkeitskoeffizient des Katalysators
LDPE	Low-Density-Polyethylen
ln	Natürlicher Logarithmus
LS	Harz mit geringen Volumenschrumpf bis zu 0,5 % (engl.: low shrink)
LP	Harz mit sehr geringen Volumenschrumpf bis zu 0,05 % (engl.: low profile)
LVE	Linear-viskoelastischer Bereich
M	Molmasse

M	Multiplizität
m	Mittelstarkes Signal
M_e	Kritische Molmasse für Verschlaufung (engl.: entanglement)
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugemittel der Molmasse
$m_{\text{Kal-STD}}$	Masse des Kalibrierstandards
m_{ISTD}	Masse des internen Standards
m_{Pr}	Masse der Probe
MEKP	Methylethylketonperoxid
MF	Methodenfaktor
N	Stoffmenge
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl.: nuclear Overhauser effect)
NOESY	2D-NMR-Methode homonucleare Korrelation durch den Raum (engl.: nuclear Overhauser effect spectroscopy)
n.b.	Nicht bestimmt
OHZ	Hydroxylzahl
p	Carboxylkonversion
P_n	Polymerisationsgrad ($M(\text{Wiederholeinheit}) / M_n(\text{Polymer})$)
PBT	Polybutylenterephthalat
PD	Propandiol
PDI	Polydispersitätsindex (M_w / M_n)
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PIB	Polyisobutylene
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen

pyr	Pyridin
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/mol K)
r	Stöchiometrisches Verhältnis
RI	Brechungsindex (engl.: Refractive Index)
rt	Raumtemperatur
s	Starkes Signal
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography)
SMC	Sheet Molding Compound (mattenförmiges Prepreg)
SMP	Polymer mit Shape-Memory-Effekt
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
$T_d(\max)$	Index für die thermische Zersetzung
T_g	Glastemperatur
T_r	Empirischer Parameter
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TM	Registrierte Handelsmarke (engl.: Trademark)
TMS	Tetramethylsilan
UP	Ungesättigter Polyester
UV	Ultraviolett
V_0	Ausschlussvolumen
V_τ	Totales Permeationsvolumen
w	Schwaches Signal (engl.: weak)
W_{Pr}	Massenanteil der Probe
W_{Styrol}	Massenanteil des Styrols
W_{UP}	Massenanteil des UP-Harzes
WLF	Williams-Landel-Ferry-Gleichung
x	Mark-Houwink-Exponent

z. B.	Zum Beispiel
α	Funktion des stöchiometrischen Anfangsverhältnisses r
γ	Deformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ	Phasenverschiebung
δ	Chemische Verschiebung
δ	Deformationsschwingung
η	Dynamische Viskosität
η_0	Ruhescherviskosität
η^*	Komplexe Viskosität
Θ	Kontaktwinkel
ν	Valenzschwingung
π	Kreiszahl = 3,14...
σ_{21}	Schubspannung

9.2 Gleichungsverzeichnis

- | | |
|--|--|
| 1. $R_{COOH} = k_{\text{kat}}[OH][COOH]^2$ | Geschwindigkeitsgesetz Säurekatalysierte Veresterung |
| 2. $k = k_A \exp(\alpha p)$ | Geschwindigkeitsgesetz empirisch |
| 3. $P_n = \frac{1}{1-p}$ | Carothers Gleichung A-B-Systeme |
| 4. $P_n = \frac{1+r}{1+r-2pr}$ | Carothers Gleichung A-A/B-B-Systeme |
| 5. $\sigma_{21} = \frac{F}{A}$ | Scherung zwischen parallelen Platten (Fließen) |
| 6. $\gamma = \frac{dv}{dx}$ | Scherrate (Fließen) |
| 7. $\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}}$ | Newtonsches Gesetz Scherviskosität (Fließen) |
| 8. $\sigma_{21} = G \gamma$ | Hookesches Gesetz (Oszillation) |
| 9. $G^* = G' + iG''$ | komplexer Schubmodul (Oszillation) |
| 10. $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \cos \delta}$ | Speichermodul (Oszillation) |
| 11. $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ | Verlustfaktor (Oszillation) |

12. $\eta^* = \frac{\sigma_{21}^*}{\gamma^*}$	komplexe Viskosität (Oszillation)
13. $M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$	Zahlenmittel
14. $M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$	Gewichtsmittel
15. $M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$	Zentrifugenmittel
16. $D = \frac{M_w}{M_n}$	Polydispersität
17. $M_n \left[\frac{g}{mol} \right] = \frac{2}{OHZ \left[\frac{mol}{g} \right] + SZ \left[\frac{mol}{g} \right]}$	Zahlenmittel aus Endgruppen
18. $P_n = \frac{M_n}{M_{Wiederholeinheit}}$	Polymerisationsgrad
19. $MF = \frac{A_{ISTD} m_{Kal-STD}}{A_{Kal-STD} m_{ISTD}}$	Methodenfaktor interner Standard GC
20. $W_{Pr} = \frac{MF A_{Pr} m_{ISTD}}{A_{ISTD} m_{Pr}} 100\%$	Massenanteil der Monomere GC
21. $M = 2nI + 1$	Multiplizität der Kerne NMR
22. $\eta_0 = c M_w^x$	Eta-M-Beziehung Molmassen
23. $\eta = a^{E_A/RT}$	Eta-T-Beziehung nach Arrhenius
24. $\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$	Berechnung der Viskosität nach Arrhenius
25. $\eta = a^{\frac{-c_1(T-T_r)}{c_2+T-T_r}}$	WLF-Gleichung (Eta-T)

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Industriell wichtige Monomere von UP-Harzkomponenten.	5
Abbildung 2: Industriell verwendete Reaktivverdünner und Alternativen bei UP-Harzen.	7
Abbildung 3: Härtungsmethoden von UP-Harzen.	8
Abbildung 4: Biobasierte Monomere für die UP-Harzsynthese.	11
Abbildung 5: Struktur von Dimethylitaconat (DMI).	12
Abbildung 6: Typische Reaktionsgleichungen von Polyreaktionen. ^[65]	14
Abbildung 7: Vergleich der Polymerisationsgrade über die Umsätze von Kettenwachstum und Stufenwachstum.	15
Abbildung 8: Die unterschiedlichen Polymerisationsreaktionen.	15
Abbildung 9: Säure-katalysierte Veresterung. ^[67]	16
Abbildung 10: Reaktionsmechanismus der Metall-katalysierten Veresterung.	18

Abbildung 11: Abhängigkeit der erreichbaren Polymerisationsgrade P_n von den Eduktkonzentrationsverhältnissen.	19
Abbildung 12: Initiierung und Kettenwachstumsschritte der radikalischen Polymerisation.	20
Abbildung 13: Thermischer Zerfall des Peroxids bei der radikalischen Polymerisation.	20
Abbildung 14: Reduktion der Radikale durch Cobalt-Überdosierung.	20
Abbildung 15: Mechanismus der radikalischen Polymerisation durch Beschleunigung mit tertiären aromatischen Aminen und Abspaltung von CO_2 bei Nichtvorhandensein von Doppelbindungen (DB).	21
Abbildung 16: Ordelt-Reaktion.	22
Abbildung 17: Radikalische (oben) und kationische (unten) Polymerisation als Nebenreaktionen.	22
Abbildung 18: Bildung von Vinylendgruppen und Butadien.	23
Abbildung 19: Bildung von Tetrahydrofuran (THF) als Nebenprodukt.	23
Abbildung 20: Bildung von Diethylenglycol-Abschnitten im Polyester.	23
Abbildung 21: Isomerie der Itaconsäure.	24
Abbildung 22: Der Rheologische Kreis.	25
Abbildung 23: Rheologisches Verhalten zwischen zwei parallelen Platten.	26
Abbildung 24: Fließverhalten von Fluiden.	27
Abbildung 25: Viskositätskurve von Poly(propylenitaconat).	28
Abbildung 26: Charakteristische Verläufe des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G''	30
Abbildung 27: Trennungsvorgang in der SEC.	31
Abbildung 28: SEC-Chromatogramm von Proben während der Synthese von Poly(ethylenitaconat) und Polystyrol Kalibriermessungen.	33
Abbildung 29: Silylierung mit Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA).	36
Abbildung 30: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei der Aushärtung des UP-Laminierharzes LH7 bei 20 °C.	40
Abbildung 31: Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') über die Temperatur bei der 2. Aufheizung (rot) und die 2. Abkühlung (blau) des UP-Harzes LH7 (3,5 K/min).	42
Abbildung 32: Doppeltlogarithmische Auftragung der Ruhescherviskosität über die Molmasse bei Polymeren. ^[nach 112]	44

Abbildung 33: Darstellung der Viskosität über die reziproke Temperatur von einigen Polymeren.....	46
Abbildung 34: Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).	53
Abbildung 35: Frequenztest von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).	54
Abbildung 36: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(1,2- dimethylethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.....	55
Abbildung 37: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(1,2- dimethylethylenitaconat) über die Molmasse.....	56
Abbildung 38: FTIR-Spektrum von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).....	57
Abbildung 39: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) während der Aushärtung (komplette Abbildung: S. Abb. 79 im Anhang).....	58
Abbildung 40: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.....	59
Abbildung 41: Synthese von Poly(methylethylenitaconat).	60
Abbildung 42: Frequenztest von Poly(methylethylenitaconat).	61
Abbildung 43: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.	62
Abbildung 44: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) über die Molmasse.	63
Abbildung 45: FTIR-Spektrum von Poly(methylethylenitaconat).....	64
Abbildung 46: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(methylethylenitaconat) während der Aushärtung.	65
Abbildung 47: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(methylethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.	66
Abbildung 48: Synthese von Poly(ethylenitaconat).....	67
Abbildung 49: Frequenztest von Poly(ethylenitaconat).....	68
Abbildung 50: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(ethylenitaconat) über die reziproke Temperatur.	69
Abbildung 51: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(ethylenitaconat) über die Molmasse.....	70
Abbildung 52: FTIR-Spektrum von Poly(ethylenitaconat).	71
Abbildung 53: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(ethylenitaconat) während der Aushärtung.....	72

Abbildung 54: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(ethylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.	73
Abbildung 55: Synthese von Poly(propylenitaconat)	74
Abbildung 56: Frequenztest von Poly(propylenitaconat).	75
Abbildung 57: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(propylenitaconat) über die reziproke Temperatur.....	76
Abbildung 58: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(propylenitaconat) über die Molmasse.....	77
Abbildung 59: FTIR-Spektrum von Poly(propylenitaconat).	78
Abbildung 60: ^1H -NMR (oben) und ^{13}C -NMR (unten) von Poly(propylenitaconat).	79
Abbildung 61: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(propylenitaconat) während der Aushärtung.....	80
Abbildung 62: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(propylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.	81
Abbildung 63: Synthese von Poly(butylenitaconat).....	82
Abbildung 64: Frequenztest von Poly(butylenitaconat).....	83
Abbildung 65: Logarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(butylenitaconat) über die reziproke Temperatur.	84
Abbildung 66: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität von Poly(butylenitaconat) über die Molmasse.....	85
Abbildung 67: FTIR-Spektrum von Poly(butylenitaconat).	86
Abbildung 68: Verlauf von Speicher-, Verlustmodul und komplexer Viskosität von Poly(butylenitaconat) während der Aushärtung.....	87
Abbildung 69: 2. Aufheizung und Abkühlung von Poly(butylenitaconat) mit einer Heiz- (rot) und Kühlrate (blau) von je 3,5 K/min.	88
Abbildung 70: Vergleich der SEC-Diagramme der UP-Harzkomponenten auf Itaconsäurebasis mit Kalibriermessungen.....	89
Abbildung 71: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Molmasse.	91
Abbildung 72: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate der UP-Harzkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen. Molmassenmittel M_w sind in Klammern hinter der UP-Harzbezeichnung angegeben.....	92

Abbildung 73: Logarithmische Auftragung der Viskosität der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die reziproke Temperatur.	93
Abbildung 74: Fließaktivierungsenergie E_A der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Molmasse M_w	95
Abbildung 75: Monomergehalte bei den Synthesen der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	96
Abbildung 76: Härungsverhalten der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten bei 60 °C.	98
Abbildung 77: Graphische Darstellung der Kraftverläufe der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten über die Dehnung bei Zug- und Biegeversuchen zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.	100
Abbildung 78: TGA-Messung der Spachtelmasse SSP1.	102
Abbildung 79: Gesamter Verlauf der Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) (vgl. Abb. 40). Der Knick in den Graphen bei 14.300 s ist durch eine Veränderung der Messparameter (Strain von 5 % auf 1 %) bedingt.	158

9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterschiedliche UP-Harztypen und Anwendungs- und Verarbeitungsformen.	10
Tabelle 2: Technisch wichtige Polykondensationen zu Polyestern. ^[66]	16
Tabelle 3: Ermittelte Methodenfaktoren für die Monomere.	37
Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften von UP-Harzen. ^[nach 74]	41
Tabelle 5: Berechnete Fließaktivierungsenergien E_A von einigen Polymeren. E_A : a = Berechnung nach Arrhenius; b = Literaturwerte.	47
Tabelle 6: Eigenschaften ausgewählter konventioneller UP-Harze.	49
Tabelle 7: Molmassenvergleich der Polykondensationen von Itaconsäure mit 1,2-Propandiol ohne Katalysator (A) gegenüber mit Tetrabutyltitanat (B). ..	51
Tabelle 8: Molmassenvergleich der Polykondensationen von Itaconsäure mit 1,3-Propandiol mit Tetrabutyltitanat (C) gegenüber mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure (D).	51
Tabelle 9: Bedingungen bei den Aushärtungstests mit BPO und MEKP.	52

Tabelle 10: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).	53
Tabelle 11: Viskositäten von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.	55
Tabelle 12: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat).	57
Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat)..	60
Tabelle 14: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(methylethylenitaconat).....	60
Tabelle 15: Viskositäten von Poly(methylethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.	62
Tabelle 16: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(methylethylenitaconat).....	64
Tabelle 17: Mechanische Eigenschaften von Poly(methylethylenitaconat).	67
Tabelle 18: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(ethylenitaconat).	67
Tabelle 19: Viskositäten von Poly(ethylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.	69
Tabelle 20: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(ethylenitaconat).	71
Tabelle 21: Mechanische Eigenschaften von Poly(ethylenitaconat).	73
Tabelle 22: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(propylenitaconat).	74
Tabelle 23: Viskositäten von Poly(propylenitaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.	76
Tabelle 24: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n , Kontaktwinkel und Schrumpf von Poly(propylenitaconat).	78
Tabelle 25: Mechanische Eigenschaften von Poly(propylenitaconat).....	82
Tabelle 26: Eigenschaftsänderungen während der Synthese von Poly(butylenitaconat).	82

Tabelle 27: Viskositäten von Poly(butylentaconat) bei unterschiedlichen Temperaturen.	84
Tabelle 28: Hydroxylzahl (OHZ), Säurezahl (SZ), Doppelbindungszahl (DBZ), ermittelte Molmassenverteilungen M_n und Kontaktwinkel von Poly(butylentaconat).	86
Tabelle 29: Mechanische Eigenschaften von Poly(butylentaconat).	89
Tabelle 30: Vergleich von Molmassenverteilung M_w , Polydispersität PDI und Polymerisationsgrad P_n der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	90
Tabelle 31: Fließaktivierungsenergien und Viskositäten der UP-Harze; a = nach WLF; b = bei 100s^{-1} ; c = bei 1s^{-1}	94
Tabelle 32: Eigenschaften der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	96
Tabelle 33: Härungszeiten der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	98
Tabelle 34: Glasübergangstemperaturen T_g und Dichten ρ der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	99
Tabelle 35: Mechanische Eigenschaften der itaconsäurebasierten UP-Harzkomponenten.	99
Tabelle 36: Eigenschaften der Spachtelmassenschmelzen.	103
Tabelle 37: Mechanische Eigenschaften der Spachtelmassen.	103
Tabelle 38: Eigenschaften der Polymerschmelzen mit Reaktivverdünner.	106
Tabelle 39: Mechanische Eigenschaften der UP-Harzformulierungen mit Reaktivverdünner.	107
Tabelle 40: Auswahl konventioneller UP-Harze.	153
Tabelle 41: Anwendung und Zusammensetzung einer Auswahl konventioneller UP-Harze.	153
Tabelle 42: Eigenschaften einer Auswahl konventioneller UP-Harze. (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).	154
Tabelle 43: Mechanische Eigenschaften einer Auswahl konventioneller UP-Harze. (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).	155
Tabelle 44: Mechanische Eigenschaften von faserverstärkten ungesättigtem Polyesterharz.	155
Tabelle 45: Charakteristische Banden in der IR-Spektroskopie; Bandenform: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.	156

Tabelle 46: Chemische Verschiebungen in der ^1H -NMR-Spektroskopie.^[nach 106] 157

Tabelle 47: Chemische Verschiebungen in der ^{13}H -NMR-Spektroskopie.^[nach 106] 157

9.5 Zusätzliches Datenmaterial

Tabelle 40: Auswahl konventioneller UP-Harze.

Harz	Hersteller/ Vertrieb	Anwendung	Abkürzung
GTS	Viscovoss	Lamine, Konservierung	LH1
KR	Viscovoss	Kleine Reparaturen	LH2
N 55S	Viscovoss	Transparente Formteile und Beschichtungen	GH1
Polyester-Harz	Nigrin	Autoreparatur	LH3
PTL Polyester-laminierharz	vonCorvin	Lamine, Surfboards, Beschichtungen	LH4
prestolith special Polyesterharz	presto	Rohrreparatur, Kfz, Boote Haushalt, Garten	LH5
Spachtelmasse	Airo	Autoreparatur, Maschinenbau	SSP1
Synolite 0328-A-1	Synolite	Einbettungen, Lamine	GH2
VIAPAL 223	Behnke Boots- service	Bootsbau, Bootsreparatur	LH6
Palatal U 570 TV-01 V	Büfa	Formteile, Lamine	LH7
Disitron 420 C	Polynt	Beschichtungen	TC1

Tabelle 41: Anwendung und Zusammensetzung einer Auswahl konventioneller UP-Harze.

Harz	Anwendung	Basis	Beschleuniger	Härter
LH1	Lamine, Konservierung	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (0,6-2%)
LH2	Kleine Reparaturen	<i>o</i> -Phthalsäure	Amin- Beschleuniger	BPO (2-3%)
LH3	Autoreparatur	n.a.	1,1'-(<i>p</i> -Tolylimino)- dipropan-2-ol	BPO (2%)
LH4	Lamine, Surfboards, Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (1-3%)
LH5	Rohrreparatur, Kfz, Boote Haushalt, Garten	n.a.	n.a.	BPO (2-4%)
LH6	Bootsbau, Bootsreparatur	n.a.	Co-Salz	MEKP (0,5-3%)
LH7	Formteile, Lamine	<i>o</i> -Phthalsäure	n. a.	MEKP
GH1	Transparente Formteile und Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	unbeschleunigt	MEKP (Co- Beschleunigung nötig)
GH2	Einbettungen, Lamine	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (1-2%)
TC1	Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	unbeschleunigt	MEKP (Co- Beschleunigung nötig)
SSP1	Autoreparatur, Maschinenbau	n.a.	n.a.	BPO

n. a. = nicht angegeben; BPO = Dibenzoylperoxid; MEKP = Methyl ethylketon-peroxid

Tabelle 42: Eigenschaften einer Auswahl konventioneller UP-Harze. (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).

Harz	Viskosität (20°C)	Styrol- gehalt	Dichte (20 °C)	Topfzeit	Härtungs- zeit	Säurezahl PAV / TAV	Stabilität	Farbe
	[mPas]	[%]	[g/cm³]	[min]	[min]	[mg KOH/g]	[Monate]	
LH1	4.165 (> 250)	- (25-50)	- (1,12)	- (5-6)	- (30)	21/24 (n. a.)	- (n. a.)	- (verschieden)
LH2	422 (kinem.: 90 s)	- (25-50)	- (1,2)	6-9 (10)	45 (40)	12/17 (n. a.)	- (24)	honigfarben (honigfarben)
LH3	1.624 (600-800, 23°C)	- (35±2)	- (1,12)	25-33 (25-35)	60 (30)	17/18 (n. a.)	- (6)	hellblau (hellblau)
LH4	685 (360-620)	- (34-38)	- (1,1)	15-20 (n. a.)	60 (19-57)	16/19 (12-18)	- (6)	farblos (farblos)
LH5	1.232 (900)	- (35)	- (1,12)	- (20-50)	- (30-600)	19/20 (30)	- (6)	farblos (farblos)
LH6	- (700- 17.000)	- (10-20)	- (1,72)	- (5-8)	- (n. a.)	5/7 (n. a.)	- (12)	hellgrün (hellgrün)
LH7	268 (370-390)	- (40)	- (1,1)	- (n. a.)	- (n. a.)	20/23 (n. a.)	- (6)	farblos (farblos)
GH1	515 (280-310)	- (40±2)	- (1,1)	- (n. a.)	- (n. a.)	20/22 (n. a.)	- (6)	farblos (farblos)
GH2	850 (800-1.000)	- (35)	- (1,15)	- (7)	45 (n. a.)	- (n. a.)	- (6)	bräunlich (bräunlich)
TC1	- (490-560, 23°C)	40 (42-45)	- (1,1)	- (23-28)	- (n. a.)	-/28 (n. a.)	- (3)	türkis (blau - grün)
SSP1	8.600 (950- 1.250, 25°C)	24 25-29)	- (-)	9 (6-10)	- (20-32)	- (16-23)	- (3)	farblos (farblos)
LH7-S (styrol- reduziert	13.000	<5	-	-	-	-	-	türkis
TC1-S (styrol- reduziert	11.640	<5	-	-	-	-	-	farblos

Herstellerwerte in (); kinem. = kinematisch; PAV = partielle Säurezahl; TAV = Gesamtsäurezahl, n. a. = nicht angegeben.

Tabelle 43: Mechanische Eigenschaften einer Auswahl konventioneller UP-Harze. (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).

Harz	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Biege- festigkeit [N/mm ²]	Biegung bei Höchstkraft [%]	Biegemodul [N/mm ²]
LH1	41 ± 1 (55)	5,0 ± 0,2 (n. a.)	103 ± 5 (90)	4,2 ± 0,5 (n. a.)	2.900 ± 100 (3.500)
LH3	25 ± 4 (n. a.)	1,9 ± 0,2 (n. a.)	57 ± 1 (n. a.)	1,5 ± 0,3 (n. a.)	4.100 ± 500 (n. a.)
LH4	52 ± 3 (n. a.)	4,2 ± 0,1 (n. a.)	91 ± 20 (n. a.)	2,4 ± 0,3 (n. a.)	3.900 ± 400 (n. a.)
LH5	59 ± 8 (n. a.)	4,9 ± 0,9 (n. a.)	105 ± 8 (n. a.)	5,0 ± 0,4 (n. a.)	2.900 ± 300 (n. a.)
LH6	30 ± 2 (n. a.)	3,2 ± 0,7 (n. a.)	59 ± 6 (n. a.)	1,7 ± 0,1 (n. a.)	5.900 ± 700 (n. a.)
LH7	52 ± 5 (56)	5,4 ± 0,7 (1,6)	104 ± 12 (83)	5,4 ± 1,1 (n. a.)	2.500 ± 100 (4.000)
GH2	46 ± 6 (55)	6,0 ± 1,0 (2,5)	95 ± 10 (90)	4,5 ± 1,2 (n. a.)	2.900 ± 100 (3.500)
TC1	33 ± 4 (80)	1,8 ± 0,2 (2,4)	72 ± 2 (150)	0,7 ± 0,1 (n. a.)	11.100 ± 200 (4.500)
SSP1	12 ± 1 (10)	30,7 ± 6,8 (60)	13 ± 2 (-)	5,9 ± 0,1 (n. a.)	900 ± 50 (-)

Herstellerwerte in (); n. a. = nicht angegeben.

Tabelle 44: Mechanische Eigenschaften von faserverstärkten ungesättigtem Polyesterharz.

Harz, Verstärkung	Zugfest- igkeit [N/mm ²]	Bruch- dehnung [%]	Biege- festigkeit [N/mm ²]	Biegung bei Höchstkraft [%]	Biegemodul [N/mm ²]
LH7, unverstärkt	33 ± 4	1,8 ± 0,2	72 ± 2	0,7 ± 0,1	11.100 ± 200
LH7, naturfaserverstärkt (30%)	35 ± 2	3,3 ± 0,3	125 ± 6	2,2 ± 0,4	11.000 ± 1.100
LH7, glasfaserverstärkt (40%)	327 ± 7	5,6 ± 0,3	365 ± 76	2,0 ± 0,4	26.600 ± 7.000
LH7, carbonfaserverstärkt (43%)	389 ± 29	5,0 ± 0,6	781 ± 70	1,0 ± 0,1	79.600 ± 11.200

Tabelle 45: Charakteristische Banden in der IR-Spektroskopie; Bandenform: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Bandenform	Schwingungstyp	Verbindungs-kategorie
3.600-3.200	br	ν (OH)	Alkohole
3.200-2.400	br	ν (OH)	Carbonsäuren
3.100-3.000	m-w	ν (=C-H)	Aromaten, Olefine
3.000-2.800	s-m	ν (-C-H)	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
2.960; 2.870	s-m	ν (-CH ₃)	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
2.925; 2.850	w	ν (-CH ₂)	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
1.850-1.600	s	ν (-C=O)	Carbonylverbindungen
1.675-1.630	m	ν (-C=C)	Olefine
1.500-1.480	m	ν (-C=C)	Ringschwingung von Aromaten
1.470-1.400	s-m	δ (-C-H)	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
1.460-1.420	m	ν (-C=C)	Ringschwingung von Aromaten
1.390-1.370	s	δ (-CH ₂)	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
1.300-1.020	m-s	ν (-C-O-C)	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
970-960	s	δ (-C-H)	Olefine
840-750	s	δ (-C-H)	Substituierte Benzole

Tabelle 46: Chemische Verschiebungen in der ^1H -NMR-Spektroskopie.^[nach 106]

Chemische Funktionalität	^1H -chemische Verschiebung δ [ppm]
Si-CH ₃	-0,5 – 0,0
X-C-CH ₃	0,8 – 2,0
C-OH	1,0 – 5,3
CH ₂	1,2 – 1,7
=C-CH ₃	1,6 – 2,0
O=C-CH ₃	1,9 – 2,7
O=C-CH ₂	2,2 – 2,6
-O-CH ₃	3,3 – 4,0
-O-CH ₂	3,5 – 4,5
-O-CH ₁	3,8 – 5,3
=CH ₂	4,5 – 6,5
=CH ₁	4,5 – 8,0
Ar-H	6,5 – 8,5
-CH ₁ =O	9,5 – 10,5
COOH	9,0 – 12,0

Tabelle 47: Chemische Verschiebungen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie.^[nach 106]

Chemische Funktionalität	^{13}C -chemische Verschiebung δ [ppm]
CH ₃	5 – 30
-O-CH ₃	45 – 60
CH ₂	20 – 45
-O-CH ₂	45 – 70
CH ₁	30 – 60
-O-CH ₁	65 – 80
C _q	30 – 50
-O-C _q	70 – 85
C _{ar}	110 – 135
C=C	105 – 140
-COO-	160 – 175
-COOH	170 – 185
-CHO	185 – 210
-C=O	200 – 230

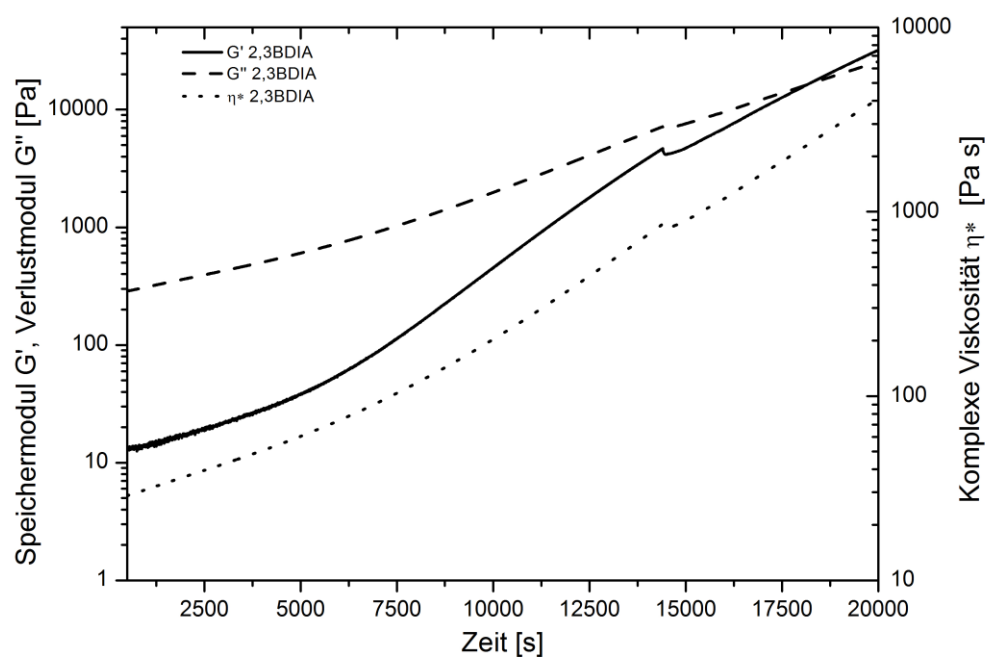


Abbildung 79: Gesamter Verlauf der Aushärtung von Poly(1,2-dimethylethylenitaconat) (vgl. Abb. 40). Der Knick in den Graphen bei 14.300 s ist durch eine Veränderung der Messparameter (Strain von 5 % auf 1 %) bedingt.